ORSAY
N° d'ordre : 2796

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT
Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES (CHIMIE)

par

Paul MORIN

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE DE L'IONISATION DE QUELQUES MOLECULES SIMPLES

Soutenue le 17 novembre 1983, devant la Commission d'Examen

MM.	J. DURUP	Président
	J. BAUDON	
	A. BESWICK	
	M. BROYER	Examinateurs
	J.H.D. ELAND	
	H. LEFEBVRE-BRION	
	I. NENNER	

THE LIBRARY OF THE

ORSAY
N° d'ordre : 2796

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT
Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES (CHIMIE)

par

Paul MORIN

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE DE L'IONISATION DE QUELQUES MOLECULES SIMPLES

Soutenue le 11 novembre 1983, devant la Commission d'Examen

MM.	J. DURUP	Président
	J. BAUDON	
	A. BESWICK	
	M. BROYER	Examinateurs
	J.H.D. ELAND	
	H. LEFEBVRE-BRION	
	I. NENNER	

Je remercie J.Durup de bien avoir voulu accepter de présider le jury de cette thèse. Je remercie également MM J.Baudon , A.Beswick ,M.Broyer ,et J.H.D.Eland, ainsi que MMes H.Lefebvre-Brion et I.Nenner de l'intéret qu'ils ont manifesté pour ce travail en acceptant de composer le jury .

I.Nenner a su, grâce a son dynamisme, assurer un très bon encadrement de mon travail;de plus elle m'a permis d'établir un grand nombre de collaborations fructueuses ;qu'elle en soit ici remerciée, ainsi que MM E.Roth et P.Rigny pour la confiance qu'ils m'ont témoignée .Je tiens à remercier vivement R.Botter dont j'ai sincèrement apprécié les conseils et encouragements .

Je veux également remercier chaleureusement les membres de l'équipe au sein de laquelle j'ai réalisé mon travail : M.Y.Adam m'a beaucoup apporté par les nombreuses discussions que j'ai eu avec elle ainsi que par sa ténacité et sa rigueur scientifique;je lui suis également redevable pour la version définitive de cette thèse.J'ai apprécié l'aide efficace et constante de J.Delwiche et M.J.Hubin (spécialement pour la réalisation et mise au point des analyseurs) ainsi que celle de P.Lablanquie et P.Roy .

J'ai bénéficié tout au long de ce travail de nombreuses discussions, toujours fructueuses avec H.Lefebvre-Brion et A.Giusti, ainsi qu'avec M.Raoult qui m'ont permis d'approfondir l'aspect théorique des sujets abordés .De même je dois beaucoup à P.M.Guyon et son équipe :j'ai eu la chance de démarré mon travail avec eux ;que tous soient remerciés ici pour leur enthousiasme et leur amitié ainsi que pour leur collaboration qui m'a permis de définir de nombreux sujets de travail .J.Durup m'a également beaucoup apporté par ses conseils:qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance .

J'ai réalisé ce travail au laboratoire LURE : je tiens à remercier Y.Petroff, son directeur , et l'ensemble du personnel pour le support technique dont j'ai pu bénéficier (spécialement C.Depautex et P.Leboucher directement impliqués dans la réalisation du monochromateur) ainsi que pour l'amitié constante que j'ai toujours rencontrée .

Je remercie enfin Brigitte pour sa patience et sa lecture minutieuse de la thèse .

Title : Ionization processes study in some simples molecules, by photoelectron spectroscopy .

SUMMARY

This work is related to the study of photoionization of simple molecules. We have built an experimental set-up suitable to mesure continuously partial and differential cross sections (photoelectron spectroscopy technique) in a large excitation energy range (15-100 eV) using synchrotron radiation associated to a grazing incidence monochromator .

We have measured vibronic cross sections in O_2 and NO and we have localized the σ_u (σ^*) shape resonance associated to the ejection of a $3\sigma_g$ (5σ) electron . We have shown the particular role of nuclear motion in this case. The study of these two open shell molecules have led us to show the influence of the multiplicity in the ionic final state on the exchange term of the potential .The shape resonance has been also shown to play a role on the autoionization of the Rydberg series converging to $3\sigma_g^{-1}$ ($5\sigma^{-1}$) .

On another hand , we have studied the autoionization of $(\sigma^* 2s)^{-1} n_\pi^\sigma$. states in O_2 , NO and N_2 analyzed in terms of MQDT or Configuration Interaction theories .The measurements of angular distributions of the ejected photoelectrons (O_2 case), give a qualitative informations on the partial wawes of the electronic continuum .

Lastly , a brief study at high excitation energy in He and N_2 has been made on processes where ionization is accompagnied by excitation .

PLAN

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE DE L'IONISATION DE QUELQUES MOLECULES SIMPLES.

A. CHAPITRE D'INTRODUCTION..... 3

INTRODUCTION GENERALE..... 4

I. COURBES DE SECTIONS EFFICACES PARTIELLES DE PHOTOIONISATION : CONSIDERATIONS GENERALES..... 7

II. DISTRIBUTIONS ANGULAIRES DES PHOTOELECTRONS..... 22

III. CONCLUSION : CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES REQUISES POUR NOTRE ETUDE..... 25

B. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL..... 31

I. SOURCE D'EXCITATION : LE RAYONNEMENT SYNCHROTRON. 33

II. DESCRIPTION ET IMPLANTATION GENERALES..... 41

III. LE MONOCHROMATEUR..... 46

IV. LA CHAMBRE D'EXPERIENCE ET LES ANALYSEURS..... 64

V. LA PRISE DES DONNEES..... 71

VI. CALIBRATION, RESOLUTION, TRAITEMENT DES DONNEES.. 79

VII. CONCLUSION..... 103

C. IONISATION SIMPLE..... 105

I. RESONANCE DE FORME : IONISATION RESONNANTE AVEC UNE SEULE VOIE MISE EN JEU..... 109

1. Généralités..... 109

2. Observations expérimentales et interprétation O_2..... 112

3. Origine de la résonance de forme $3\sigma_g \rightarrow k\sigma_u$..... 121

4. Variation du moment de transition avec R due à la résonance de forme..... 123

5. Observations expérimentales et interprétation NO..... 136

6. Rôle de la multiplicité..... 145

II. AUTOIONISATION ELECTRONIQUE : IONISATION RESONNANTE AVEC DEUX VOIES MISES EN JEU..... 147

1. Aspects théoriques..... 147

2. Observations expérimentales et interprétation

$\left.\begin{matrix}O_2\\NO\end{matrix}\right\}$ séries $(\sigma 2p)^{-1}$, n $\left\{\begin{matrix}\sigma^*\\\pi^*\end{matrix}\right.$ 167

3. Observations expérimentales et interprétation

$\left.\begin{matrix}O_2\\NO\\N_2\end{matrix}\right\}$ séries $(\sigma^*2s)^{-1}$, n $\left\{\begin{matrix}\sigma\\\pi\end{matrix}\right.$ 187

III. DISTRIBUTIONS ANGULAIRES..... 209

1. Cas atomique : Ar 209

2. Cas moléculaire : O_2..... 218

D. IONISATION ACCOMPAGNEE D'EXCITATION 227

RESULTATS SUR He ET N_2 PRESENTES SOUS FORME D'ARTICLE.

E. CONCLUSION GENERALE..... 235

ANNEXES 241

LEGENDES DES FIGURES 257

LISTE DES REFERENCES 265

* *
*

CHAPITRE A

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE 4

. Interaction rayonnement-matière
. Intérêt général de l'étude de la photoionisation
. Présentation du présent travail

I. COURBES DE SECTIONS EFFICACES PARTIELLES DE PHOTOIONISATION : CONSIDERATIONS GENERALES 7

a. Section efficace partielle - moment de transition électronique 7
b. Prise en compte de la vibration 10
c. Renseignements sur les fonctions d'onde (état initial, état final de l'ion + e^-) 11
d. Variation du moment de transition avec R 14
e. Ionisation résonnante 19

II. DISTRIBUTIONS ANGULAIRES DES PHOTOELECTRONS 22

a. Formulation générale : paramètre d'anisotropie β 22
b. Sensibilité de β 23
c. Influence de la vibration 24
d. Comportement à haute énergie 24

III. CONCLUSION - CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES REQUISES POUR NOTRE ETUDE 25

1. Ionisation simple - ionisation accompagnée d'excitation : intérêts 25
2. Caractéristiques expérimentales 27
2.a. Source d'excitation 27
2.b. Détection des électrons 27
2.c. Distributions angulaires 28

* *
*

INTRODUCTION

L'étude de l'ionisation par impact photonique d'atomes ou de molécules isolés, apporte des renseignements à la fois sur la structure électronique du système étudié et sur la dynamique de l'interaction photon-matière.

Le premier aspect a été développé depuis longtemps (≃ 1960) par l'étude des niveaux d'énergie des états de l'ion par spectroscopie photoélectronique (réfs [1-2]) ; les sources d'excitation discrète (réf. [3]) ou continue (réf. [4]) ont permis d'acquérir une bonne connaissance de la spectroscopie des états résultant de l'ionisation simple de la plupart des molécules stables dans un domaine d'énergie restreint (< 40 eV). L'utilisation récente du rayonnement synchrotron permet l'étude extensive de l'ionisation accompagnée d'excitation des atomes ou des molécules.

Le deuxième aspect requiert une source d'excitation continue, et s'est développé par l'étude de la variation des sections efficaces d'absorption qui est la somme de tous les processus partiels contribuant à l'atténuation du faisceau de photon incident. Plus récemment, la technique de spectroscopie d'électron a permis d'étudier sélectivement la dynamique de toutes les voies de sortie possibles pour le photoélectron dans le continuum d'ionisation. Pour qu'une étude de ce genre soit complète, trois observables doivent être mesurées : la section efficace partielle, la distribution angulaire et la polarisation de spin des photoélectrons éjectés.

Nous avons réalisé, pour le présent travail, un montage expérimental permettant la mesure des sections efficaces partielles *différentielles*, qui donne accès aux deux premières observables déjà mentionnées.

La photoionisation des molécules est un processus qui dépend à la fois de l'énergie $h\nu$ du photon, et des coordonnées nucléaires ; c'est pourquoi

- d'une part nous avons utilisé le rayonnement synchrotron comme source d'excitation, pour sa continuité ;

- d'autre part, nous avons conçu un montage permettant de détecter de manière sélective les différents niveaux de vibration des molécules (diatomiques) : en effet, comme nous le détaillerons au chapitre A, la mesure des sections efficaces vibrationnellement résolues permet d'étudier le rôle de la variation avec les coordonnées nucléaires des différents moments de transition.

La spécificité de notre expérience réside dans la conjugaison d'un grand domaine spectral d'excitation (15-100 eV) et de l'analyse très sélective (énergie cinétique, distribution angulaire) des photoélectrons.

Dans le chapitre A, nous donnons les grandes lignes du processus de photoionisation (sections efficaces partielles et distributions angulaires). Le chapitre B est une description détaillée du montage expérimental que nous avons réalisé. Nous présentons ensuite, au chapitre C, nos résultats concernant l'ionisation simple d'atomes et de molécules diatomiques (Ar, O_2, NO, N_2). Dans le chapitre D, nous exposons quelques résultats concernant l'ionisation accompagnée d'excitation (He, N_2) ; ce chapitre est présenté sous forme d'article.

I. COURBES DE SECTIONS EFFICACES PARTIELLES : CONSIDERATIONS GENERALES

a. Section efficace partielle - moment de transition électronique

Pour décrire l'interaction de la matière avec le rayonnement, il est commode d'introduire le concept de section efficace de photoionisation. C'est le rapport du nombre d'électrons éjectés N_e par unité de temps et du flux de photons incidents N_ω par unité de temps et d'énergie :

$$\sigma(\omega) = \frac{N_e}{N_\omega} \qquad (1)$$

L'onde électromagnétique incidente (fréquence ω) est décrite par le potentiel vecteur $\vec{A}$ et le potentiel scalaire ϕ ($\vec{A} = |A|\, e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$, $\phi = 0$). N_ω est donné par :

$$N_\omega = \frac{\phi_\omega}{\hbar\omega}$$

où ϕ_ω est le flux d'énergie par unité de temps et de surface, donné par le flux du vecteur de Poynting ; $\hbar\omega$ est l'énergie du photon.

$$\text{Ainsi } N_\omega = \frac{\omega}{2\pi\hbar c} |\vec{A}|^2 \qquad (2)$$

A l'instant $t = 0$, le système est dans un état stationnaire initial $|i\rangle$, état propre de l'hamiltonien moléculaire H_o :

$$H_o = \sum_j \frac{\hat{P}_j^2}{2m_e} + V(\vec{R},\vec{r}) \text{ où } \hat{P}_j = \frac{\hbar}{i}\nabla_j$$

$V(\vec{R},\vec{r})$ décrit le potentiel moléculaire (avec $\vec{r} = (\vec{r}_j)$ et $\vec{R} = (\vec{r}_k)$) ; les indices j et k réfèrent aux électrons et aux noyaux.

La présence de l'onde électromagnétique introduit un terme d'interaction avec les électrons qui, lorsque l'intensité lumineuse reste faible (ce qui est notre cas), s'écrit :

$$H_{int} = \frac{q_e}{m_e} \vec{A}.\sum_j \hat{P}_j \qquad (3)$$

(le champ électromagnétique n'est pas quantifié : traitement "semi - classique").

Ce terme d'interaction induit des transitions $|i> \rightarrow |f>$, où l'état final $|f>$ peut être lié (transition vers un état discret) ou appartenir à un continuum. Pour un continuum d'ionisation, nous écrivons l'état final $|f,\varepsilon>$ où f caractérise l'état de l'ion formé et ε étiquette l'état de l'électron éjecté. Si dans la formule (1), on ne considère qu'une transition particulière $|i> \rightarrow |f,\varepsilon>$, on définit une *section efficace partielle* :

$$\sigma_{i\rightarrow f\varepsilon}(\omega) = \frac{N_e(i\rightarrow f,\varepsilon)}{N\omega}$$

Si de plus, on ne considère que l'éjection d'électrons dans un angle solide $d\Omega$, autour d'une direction définie par θ et φ, on définit la *section efficace différentielle* σ^d :

$$\sigma^d_{(\theta,\varphi)}\, d\Omega = \frac{N_e(\omega,\theta,\varphi)}{N_\omega} \qquad (4)$$

avec la relation $\sigma = \int \sigma^d_{(\theta,\varphi)}\, d\Omega = \iint \sigma^d_{(\theta,\varphi)} \sin\theta d\theta d\varphi$

Le calcul de $N_e(i\rightarrow f,\varepsilon)$ se fait à l'aide de la règle d'or de Fermi (réf. [5]) qui donne la probabilité de transition par unité de temps d'un état discret vers un continuum, caractérisé par une densité d'états $\rho(\varepsilon)$:

$$P_{i\rightarrow f\varepsilon} = \frac{2\pi}{\hbar} |<i|H'_{int}|f,\varepsilon>|^2 \rho(\varepsilon) \qquad (5)$$

où H'_{int} est défini par $H_{int} = e^{i\omega t} H'_{int}$ (élimination de la dépendance temporelle), donc d'après (3) :

$$H'_{int} = \frac{q_e}{m_e} |\vec{A}| \, e^{i\vec{k}.\vec{r}} \left(\vec{e}.\sum_j \hat{P}_j \right) \qquad (6)$$

où $\vec{e}$ est le vecteur polarisation de l'onde incidente.

La longueur d'onde du rayonnement incident reste toujours très supérieure aux distances atomiques, donc $\vec{k}.\vec{r}$ demeure faible (typiquement $k \simeq 10^{-2}$ Å^{-1} et $r \simeq 1$ Å , soit $\vec{k}.\vec{r} \simeq 10^{-2}$) ; *l'approximation dipôlaire* $e^{i\vec{k}.\vec{r}} \simeq 1$ est donc tout à fait justifiée. Si l'on écrit (4) en tenant compte de (2), (5) et (6), on obtient :

$$\sigma^d_{i\to f\varepsilon} d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\varepsilon) \frac{q_e^2}{m_e^2} |\vec{A}|^2 \, |\langle i|\vec{e}.\sum_j \hat{P}_j|f,\varepsilon\rangle|^2 \, \frac{2\pi\hbar c}{\omega|\vec{A}|^2} \frac{d\Omega}{4\pi}$$

$$= \frac{\pi q_e^2 c}{\omega m_e^2} |\langle i|\vec{e}.\sum_j \hat{P}_j|f,\varepsilon\rangle|^2 \rho(\varepsilon) \, d\Omega$$

soit

$$\boxed{\sigma^d_{i\to f\varepsilon} = \frac{\pi q_e^2 c}{m_e^2 \omega} \rho(\varepsilon) \, |\langle i|\vec{e}.\sum_j \hat{P}_j|f,\varepsilon\rangle|^2} \qquad (7)$$

On peut écrire (7) en utilisant l'identité : $\langle a|\hat{\vec{P}}|b\rangle = i m_e \hbar\omega_{ab} \langle a|\hat{\vec{r}}|b\rangle$ où $\hat{\vec{P}}$ représente l'opérateur lié à l'impulsion $\vec{P}$ et où $\hbar\omega_{ab} = E_b - E_a$ mesure l'écart d'énergie entre les états b et a.

Dans (7), on peut donc développer l'élément de matrice soit suivant $\vec{P}$ (formule des vitesses), soit suivant $\vec{r}$ (formule des distances), soit également suivant l'accélération (l'élément de matrice prend alors la forme $\langle i|\vec{e}.\sum_j \vec{\nabla}_j V|f\rangle$ où V est le potentiel moléculaire). Ces trois formes sont strictement équivalentes lorsque $|a\rangle$ et $|b\rangle$ sont exactes (c'est-à-dire, sont états propres de H_o). Lorsque $|a\rangle$ et $|b\rangle$ sont approchées (ce qui est le cas général), les résultats peuvent être différents suivant la qualité du développement spatial des fonctions d'onde : la formule des accélérations est plus sensible aux courtes distances r (car V varie comme Z/r et $\frac{dV}{dr}$ ($= \nabla_j V$) comme $\frac{Z}{r^2}$) que ne l'est la formule des distances ;

la formule des vitesses privilégie les distances intermédiaires.

Les sections efficaces partielles apparaissent donc comme caractérisées par le moment de transition dipôlaire :

$$R_{i\to f\varepsilon} = \langle i|\vec{e}.q_e \sum_j \vec{r}_j|f,\varepsilon\rangle \qquad (8)$$

Pour décrire plus avant (de manière qualitative), la variation du moment de transition dipôlaire avec l'énergie des photons, il nous faut détailler les fonctions d'onde $\langle i|$ et $\langle f,\varepsilon|$ de l'état initial et final.

Considérons dans l'hamiltonien H_o, décrit plus haut, le potentiel $V(\vec{R},\vec{r})$.

Le mouvement des électrons étant beaucoup plus rapide que celui des noyaux, on admet qu'il s'adapte à ce dernier : c'est-à-dire que l'on décompose $V(\vec{R},\vec{r}) = V^e_{\vec{R}}(\vec{r})+V_N(\vec{R})$ où le potentiel moléculaire, que subissent les électrons, dépend paramétriquement de $\vec{R}$ et où le potentiel nucléaire ne dépend que de $\vec{R}$ (dans le cas diatomique $V_N(\vec{R}) = \frac{Z_1Z_2e^2}{R}$).

b. Prise en compte de la vibration-rotation

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à écrire les solutions de l'équation de Schrödinger $H_o|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ sous la forme $|\psi\rangle = |\psi_e\rangle\ |\psi_{vr}\rangle$ où ψ_{vr} ne dépend que de R et ψ_e dépend de $\vec{r}$ et varie suffisamment peu avec $\vec{R}$ de sorte que l'on néglige les termes $\vec{\nabla}_k|\psi_e\rangle$ et $\vec{\nabla}^2_k|\psi_e\rangle$ dans l'équation de Schrödinger qui devient alors à variables séparables.

Plaçons-nous dans le cas d'une molécule *diatomique* ; lorsque la rotation n'est pas trop importante, on peut à nouveau séparer rotation et vibration :

$$|\psi_{vr}\rangle = |\chi_v\rangle|\psi_{\vec{r}}\rangle$$

où $|\chi_v\rangle$ représente la fonction d'onde vibrationnelle du système.

Dans la suite, nous négligeons les termes de rotation pour décrire le système, car la résolution de notre montage (bande passante des photons incidents et des photoélectrons détectés) ne nous permet pas de résoudre les niveaux de rotation (80 meV >> 5 meV). Nous écrivons donc $|\psi> = |\chi_v>|\psi_e>$ que l'on reporte dans (8) pour obtenir :

$$R_{i\to f\varepsilon} = <\chi_v^i|\left(<\psi_e^i|\vec{e}.\sum_j q_e\vec{r}_j|\psi_{e,\varepsilon}^f>\right)|\chi_v^f>$$

$$= <\chi_v^i|D_{i\to f\varepsilon}|\chi_v^f> \qquad (9)$$

où $D_{i\to f\varepsilon}$ est le moment de transition électronique dipôlaire.

c. Renseignements sur les fonctions d'onde (état initial, état final de l'ion + e^-)

Examinons la *dépendance* $D(\varepsilon)$ du moment de transition électronique avec l'énergie cinétique du photoélectron. Plaçons-nous dans un modèle à électrons indépendants où l'interaction entre électrons n'est prise en compte que de manière moyennée (pas de corrélation entre électrons). Il en résulte que ψ_e^i s'écrit comme un produit antisymétrisé de n fonctions d'onde $\phi_j(\vec{r}_j)$ décrivant chacune un électron :

$$\psi_e^i(\vec{r}) = |\prod_{j=1}^{n}\phi_j(\vec{r}_j)|$$

Si l'état ionique final correspond à l'éjection d'un électron de l'orbitale α, on peut de plus décrire $|f,\varepsilon>$ comme le produit antisymétrisé de $\prod_{k\neq\alpha}\phi_k(\vec{r}_k)$ par une fonction d'onde du continuum décrivant le photoélectron éjecté $|\phi_{\alpha\varepsilon}>$, où l'on a utilisé le même jeu de fonctions d'onde pour l'ion et le neutre. On obtient en reportant dans (9) :

$$D_{i\to f\varepsilon} = \left(|\prod_k<\phi_k||\right)\vec{e}.\sum_j q_e\vec{r}_j\left(|\prod_{k\neq\alpha}|\phi_k> \times |\phi_{\alpha\varepsilon}(\vec{r}_\alpha)>|\right)$$

Les $|\phi_j>$ formant une base orthonormée, on a $<\phi_j|\phi_k> = \delta_{jk}$ et $<\phi_\alpha|\phi'_{\alpha\varepsilon}> = 0$. On en déduit, tous calculs faits :

$$D_{if\varepsilon} = \langle \phi_\alpha | \vec{e}.q_e \vec{r}_\alpha | \phi'_{\alpha\varepsilon} \rangle$$

On vérifie aisément que, dans le cadre d'approximations où nous nous sommes placés, seules les transitions ne mettant en jeu qu'un électron donnent lieu à un moment de transition non nul : les transitions dipôlaires sont monoélectroniques.

Pour simplifier, prenons pour $\phi'_{\alpha\varepsilon}$ une onde plane $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ (émission suivant $\vec{k}$ du photoélectron) avec $k = \sqrt{\varepsilon \frac{2m_e}{\hbar^2}}$ et intéressons-nous seulement à la partie radiale des fonctions d'onde :

$D_{if\varepsilon}$ sera de la forme $\int \phi^*_\alpha(r)\, r\, e^{ikr}\, dr = \int [\phi^*_\alpha(r) r] e^{ikr}\, dr$

Ainsi le moment de transition $D_{if\varepsilon}(k)$ apparait comme étant la transformée de Fourier de la fonction d'onde de l'orbitale d'où a été éjecté l'électron, au facteur r près.

L'étude de la variation avec l'énergie des photons des sections efficaces partielles électroniques, donne donc des renseignements sur la structure spatiale des fonctions d'onde électroniques. Trois conséquences s'imposent :

- L'extension radiale de $\phi_\alpha(r)$ étant finie, il s'ensuit que les sections efficaces électroniques ont une allure fortement décroissante lorsque l'énergie incidente croît. Ceci est illustré par la figure n°1 où l'on a reporté la courbe de photoabsorption de l'hélium pour $h\nu \geq 504$ Å ; cette dernière correspond quasiment au processus $He(1s^2)+h\nu \rightarrow He^+(1s)+e^-$ (on néglige la formation de He^{2+} et He^+ excité). Ce point est abordé dans la référence (6)

- Suivant la localisation plus ou moins forte près des noyaux de l'orbitale considérée, la courbe de section efficace aura une extension plus ou moins grande en énergie.

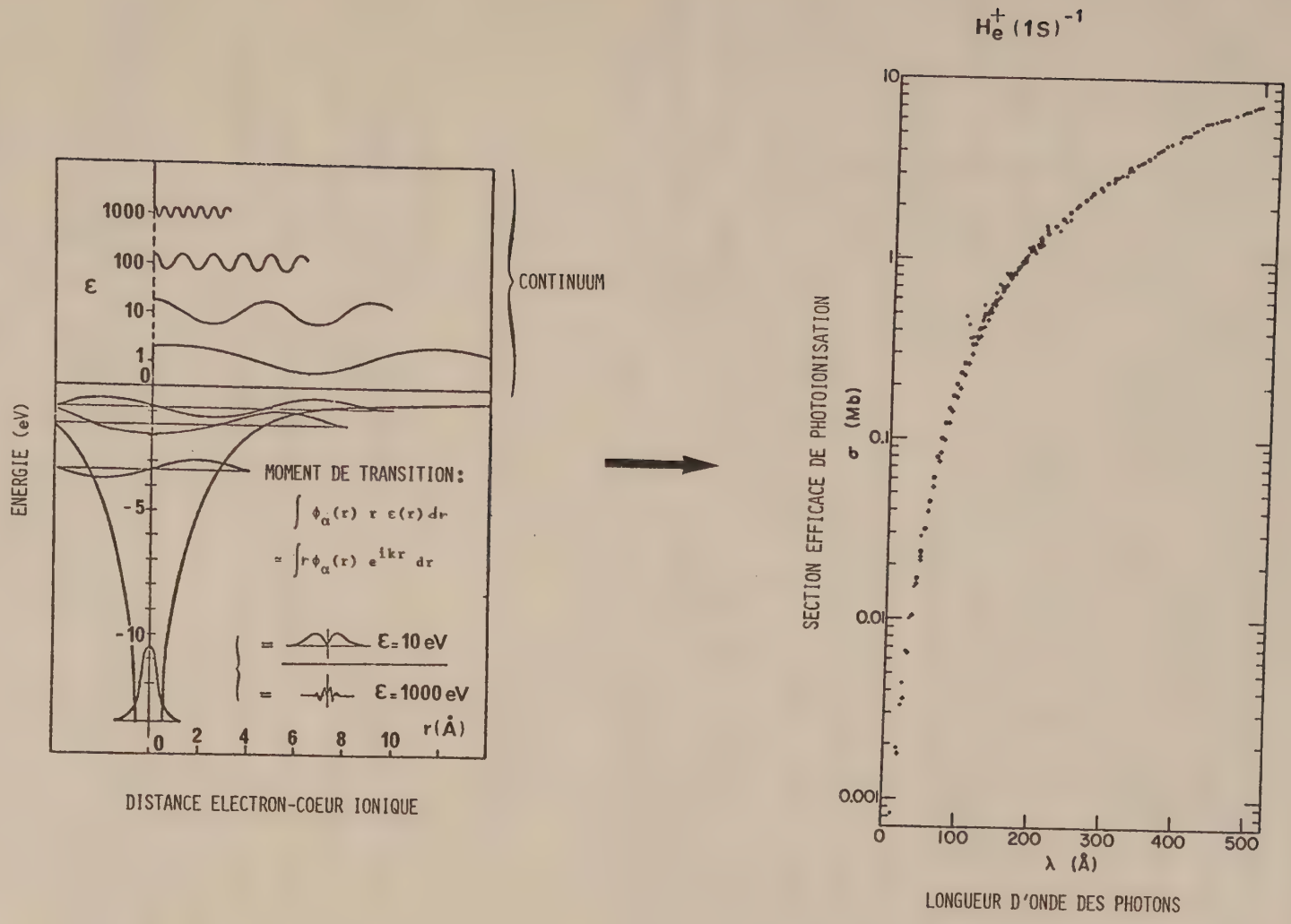


Figure A.1 : Variation du moment de transition avec l'énergie des photons ; exemple de l'hélium.

Ainsi les orbitales moléculaires 2sσ provenant de la combinaison linéaire d'orbitales atomiques 2s étant plus localisées près des noyaux que les orbitales moléculaires 2pσ, leurs sections efficaces montreront une décroissance beaucoup plus lente lorsque croît l'énergie incidente. De même si l'on compare une orbitale 2pσ avec une 2pπ. Ceci est illustré par la figure n°2 (tirée de la réf. [7]).

- Enfin la structure spatiale proprement dite de la fonction d'onde va se refléter dans la section efficace ; l'existence de points nodaux de $\phi_\alpha(r)$ pour des r assez petits (existence réalisée pour des nombres quantiques n et ℓ tels que : $n-\ell \geq 2$) aura pour conséquence de montrer des minima dans les sections efficaces : c'est le minimum de Cooper (réf. [8]). La figure n°3 montre l'observation expérimentale (réf. [7]) du minimum de Cooper dans l'argon pour la transition $3p \rightarrow \varepsilon d$. Il a été assez peu étudié dans les molécules jusqu'à présent, sauf par étude des distributions angulaires (CS_2, COS, CCl_4, CH_3Br, Cl_2, réf. [9]).

d. Variation du moment de transition avec R

Intéressons-nous maintenant plus précisément à la vibration de la molécule (diatomique). L'approximation de Born-Oppenheimer nous a permis d'écrire la formule (9) ; nous avons vu que les états $|\psi_e^i>$ et $|\psi_{e,\varepsilon}^f>$ qui sont fonctions des coordonnées électroniques, peuvent dépendre paramétriquement de R (distance internucléaire) puisque le potentiel moléculaire en dépend. Ainsi le moment de transition électronique $D_{i\rightarrow f\varepsilon} = <\psi_e^i|\vec{e}.\sum_j q_e \vec{r}_j|\psi_{e,\varepsilon}^f>$ peut lui aussi varier avec R. Deux cas sont alors à distinguer :

1) $D_{i\rightarrow f\varepsilon}(R)$ varie peu avec R. Dans ces conditions on peut opérer dans (9) la factorisation des fonctions d'onde vibrationnelles ; (9) devient :

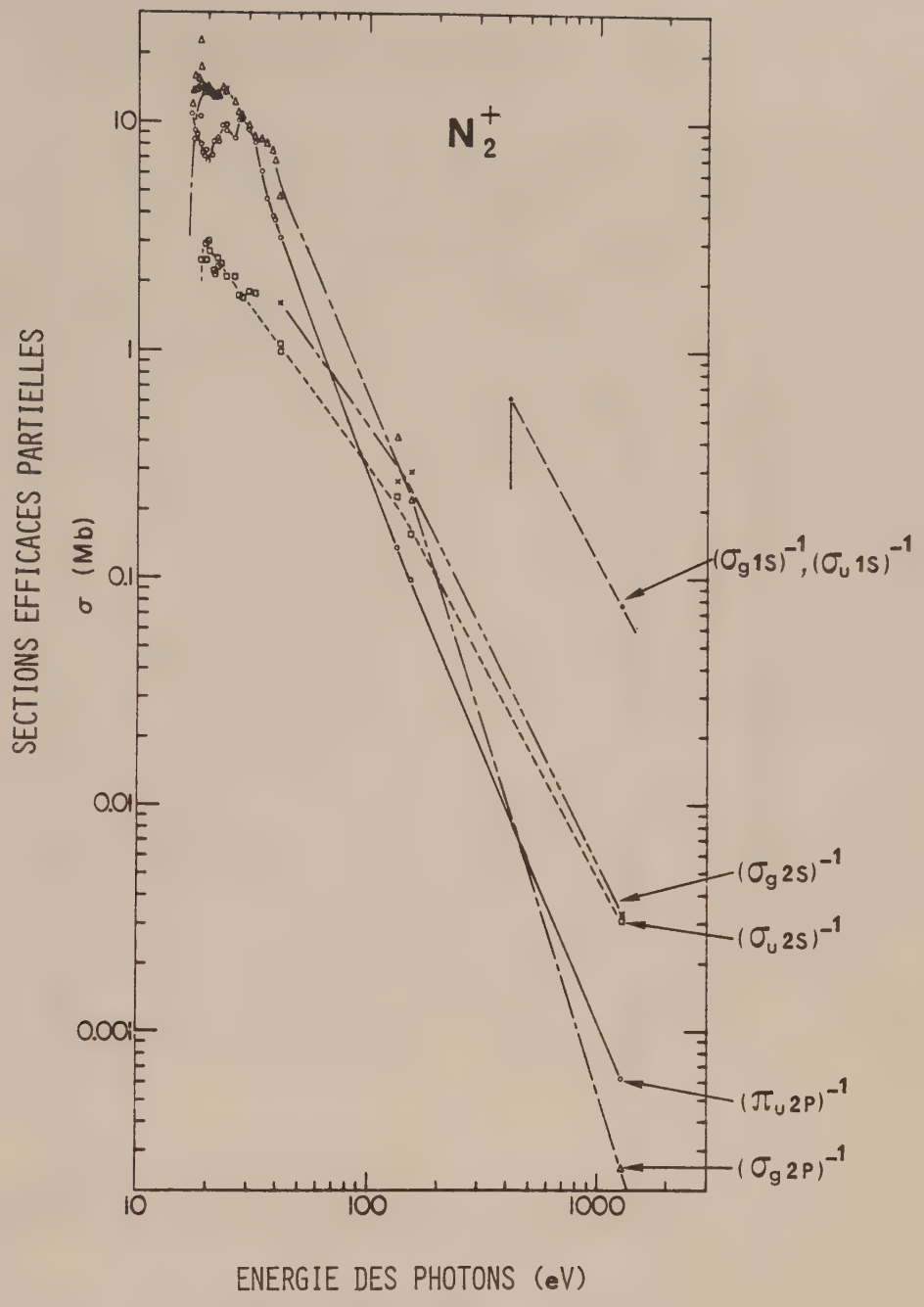


Figure A.2 : Sections efficaces partielles de photoionisation de l'azote (réf. [7]) : la localisation des orbitales près des noyaux influe sur la décroissance des courbes de section efficace à haute énergie.

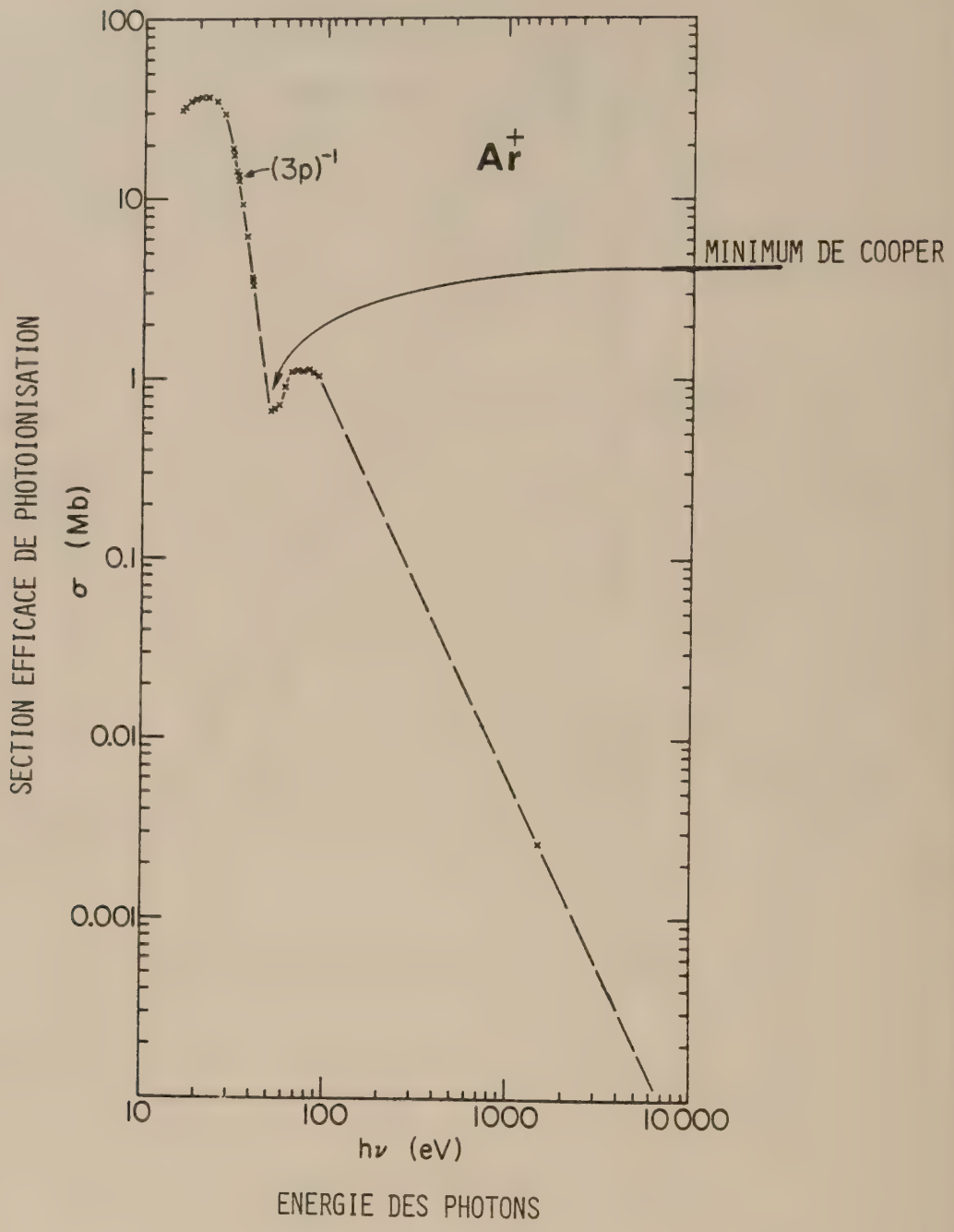


Figure A.3 : Section efficace partielle de photoionisation de l'argon (ref. 7): le minimum de COOPER traduit l'existence d'un point nodal de la fonction d'onde radiale.

$$R_{i \to f\varepsilon} = \langle \chi_v^i | \chi_v^f \rangle \quad D_{i \to f\varepsilon}$$

Le carré du facteur de recouvrement $\langle \chi_v^i | \chi_v^f \rangle$ est appelé facteur de Franck-Condon et la factorisation effectuée précédemment est dite factorisation Franck-Condon. Ainsi, pour une transition électronique donnée $i \to f\varepsilon$, si le moment électronique D ne varie pas trop avec R, la distribution des niveaux vibrationnels de l'ion formé est déterminée par les facteurs de Franck-Condon $\langle \chi_o^i | \chi_v^f \rangle^2 = F_{vo}^2$ (l'état initial est l'état de la molécule dans son niveau électronique et vibrationnel le plus bas). D'un point de vue expérimental, on est capable de mesurer des intensités proportionnelles à la probabilité de formation d'un ion, dans un état électronique donné, pour plusieurs niveaux de vibration, et l'observation d'une distribution "de type Franck-Condon" indiquera que D_ε varie peu avec R.

A noter que si les distances d'équilibre de l'ion et de la molécule sont voisines, alors les bases $|\chi_v^i\rangle$ et $|\chi_v^f\rangle$ sont presque identiques, et donc $F_{vo} \simeq \delta_{vo}$: c'est-à-dire que seul le niveau v = 0 de l'ion sera peuplé. Par contre, si les distances d' équilibre sont assez différentes, un grand nombre de niveaux vibrationnels de l'ion sera peuplé.

2) $D_{i \to f\varepsilon}$ varie avec R. La factorisation Franck-Condon n'est plus possible. Développons alors $D_\varepsilon(R)$ en série de Taylor autour de $R = R_e$ où R_e est la distance internucléaire d'équilibre de la molécule à l'état fondamental

$$D_\varepsilon(R) = D_\varepsilon(R_e) + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(R-R_e)^n}{n!} \frac{\partial^n D_\varepsilon}{\partial R^n}(R_e) \qquad (10)$$

Gardons seulement les termes jusqu'à l'ordre 2, et reportons dans (9) :

$$R_{i\to f\varepsilon} = \langle\chi_o^i|D_\varepsilon(R_e)+(R-R_e)D'_\varepsilon(R_e)+\frac{(R-R_e)^2}{2}D''_\varepsilon(R_e)|\chi_v^f\rangle$$

$$= \langle\chi_o^i|\chi_v^f\rangle D_\varepsilon(R_e)+\langle\chi_o^i|R-R_e|\chi_v^f\rangle D'_\varepsilon(R_e)+\langle\chi_o^i|(R-R_e)^2|\chi_v^f\rangle\frac{D''_\varepsilon(R_e)}{2} \qquad (11)$$

On peut ensuite exprimer $|\chi_v^f\rangle$ dans la base orthonormée des $|\chi_v^i\rangle$: $|\chi_v^f\rangle = \sum_{v'_i} \langle\chi_{v'}^i|\chi_v^f\rangle|\chi_{v'}^i\rangle$. En reportant dans (11), il vient (calcul fait en annexe A.1) :

$$R_{i\to f\varepsilon} = F_{vo}D_\varepsilon(R_e)+\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}F_{v1}D'_\varepsilon(R_e)+\frac{\hbar}{4m\omega}(F_{vo}+\sqrt{2}F_{v2})D''_\varepsilon(R_e) \qquad (12)$$

où F_{vj}^2 est le facteur de Franck-Condon $\langle\chi_j^i|\chi_v^f\rangle^2$.

Lorsque la géométrie de la molécule et de l'ion est connue (on connaît alors les F_{vj}), on peut déceler expérimentalement une variation du moment de transition avec R et donner une valeur quantitative de cette variation, en mesurant les rapports de branchement pour la formation de l'ion dans ses différents niveaux vibrationnels et l'ajustement des résultats avec la formule (12) détermine $D_\varepsilon(R_e)$, $\frac{\partial D_\varepsilon}{\partial R}(R_e)$ et $\frac{\partial^2 D_\varepsilon}{\partial R^2}(R_e)$, donc la variation de D_ε avec R à l'aide de (10).

On peut également développer D_ε autour du R-centroïde, R_c, défini par

$$R_c = \frac{\langle\chi_o^i|R|\chi_v^f\rangle}{\langle\chi_o^i|\chi_v^f\rangle}$$

$R_{i\to f\varepsilon}$ est alors donné par (réf. [10]) :
$R_{i\to f\varepsilon} = D_\varepsilon(R_c)F_{vo}+\frac{1}{2}D''_\varepsilon(R_c)\langle\chi_o^i|(R-R_c)^2|\chi_v^f\rangle$ (formulation plus simple que (12) car le terme du premier degré a disparu, mais qui nécessite le calcul des quantités $\langle\chi_o^i|R|\chi_v^f\rangle$ ainsi que $\langle\chi_o^i|R^2|\chi_v^f\rangle$).

c. Ionisation résonnante

Intéressons-nous plus en détail à l'état $|f,\varepsilon>$. Dans notre modèle simple, on ne s'intéresse en fait qu'à la fonction d'onde de l'électron placé dans le continuum de l'ion (lui-même caractérisé par l'état $|f>$). Jusqu'à présent nous l'avions caractérisée par une onde plane $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ (avec $k^2 = \varepsilon \frac{2m_e}{\hbar^2}$) ; pour les grandes énergies cinétiques, ceci est correct mais ce ne l'est plus pour des énergies moins élevées où l'électron éjecté devient sensible au potentiel de l'ion. Celà se traduit par une modification de l'amplitude de la fonction d'onde pour des r faibles et à des déphasages pour des r grands : le comportement asymptotique de la fonction d'onde de l'électron sera en $e^{i\vec{k}.\vec{r}} e^{i\delta}$, δ traduisant la diffusion de l'électron par le potentiel ionique (au sens large, c'est-à-dire comprenant des parties électrostatiques, d'échange et centrifuge). Ces interactions, à faibles distances et faibles énergies, ont souvent un caractère résonnant : elles dépendent alors crucialement de l'énergie. Dans la suite, nous distinguerons deux types de résonances (il en existe d'autres, voir plus loin) : celles qui mettent en jeu un électron et celles qui mettent en jeu deux électrons. Pour le premier type de résonance, on conserve le modèle d'électrons indépendants et c'est la forme du potentiel qui induit l'existence de résonances (résonances de forme). Pour le deuxième type, les états initial de la molécule et final de l'ion sont toujours décrits en terme d'électrons indépendants (on reste toujours dans le cadre de l'ionisation simple) ; mais ce n'est plus le cas de l'état du continuum. En effet, le terme de répulsion coulombienne $\frac{e^2}{r_{ij}}$, pris en compte de manière moyennée, jusque là, peut coupler un état neutre avec le continuum d'ionisation considéré. Nous détaillerons ces deux types de résonance lors de l'interprétation des résultats expérimentaux (chapitre C) ; nous donnons pour l'instant des indications générales.

Résonance de forme

La description est assez simple dans le cas atomique : le potentiel ionique est central et le moment angulaire ℓ de l'électron concerné par l'ionisation contribue dans l'hamiltonien par le terme centrifuge $\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$. Pour ℓ assez grand, ce terme l'emporte sur l'attraction coulombienne du noyau et le potentiel effectif (total) peut présenter une barrière (= barrière centrifuge). Derrière cette barrière de potentiel, l'électron reste momentanément piégé avant de s'échapper par effet tunnel : il y a existence d'un état quasi-stationnaire responsable d'un accroissement local de la section efficace de photoionisation. Le cas moléculaire est identique dans son principe (piégeage de l'électron derrière une barrière de potentiel) mais la description est plus délicate puisque le potentiel n'est plus central. Une possibilité est de le développer à partir du centre de masse du système.

Autoionisation électronique

Ce type de résonance résulte de la perturbation de l'état du continuum par un état neutre. La description peut se faire à partir des états non perturbés $|\varepsilon\rangle$ (continuum) et $|\phi_d\rangle$ (état neutre), qui résultent du modèle à électrons indépendants : la prise en compte de cette perturbation se traduit par un calcul d'interaction de configuration (réf. [11]) ; l'état final résultant s'écrira $\alpha_\varepsilon|\varepsilon\rangle+\beta_\varepsilon|\phi_d\rangle$. Lorsque l'énergie ε est loin de la valeur E_d (énergie de l'état discret), l'état final peut être approximer à $|\varepsilon\rangle$: la perturbation introduite par l'état discret est négligeable. L'interaction est au contraire maximum pour $\varepsilon = E_d$. Notons que ce type de résonance abonde à basse énergie de photon (au-dessus cependant du premier seuil), car l'ouverture d'un seuil d'ionisation électronique est précédé d'une série de Rydberg convergeant vers ce seuil et qui forme autant d'états neutres en éventuelle interaction avec des

continua d'ionisation déjà ouverts.

Plusieurs types d'autoionisation sont à distinguer :

. Autoionisation électronique (déjà mentionnée) où l'état neutre en interaction, a un coeur différent de l'ion vers lequel il s'autoionise (phénomène à deux électrons).

. Autoionisation vibrationnelle et rotationnelle : l'état neutre en interaction a un coeur identique à l'ion vers lequel il s'autoionise, mais son niveau de vibration (rotation) n'est pas le même (phénomène à un électron).

Dans les deux types d'ionisation envisagés, le terme de résonance est justifié par la durée de vie finie des états quasi-stationnaires mis en jeu (typiquement 10^{-16} s pour une résonance de forme et 10^{-14} s pour une résonance d'autoionisation). La terminologie d'autoionisation électronique pour la résonance impliquant deux électrons n'est pas très distinctive de la première car dans les deux types de résonance il y a passage par un état quasi-stationnaire qui s'autoionise, donc "autoionisation". Nous garderons cependant cette dénomination car elle est fort répandue et concise.

A cause de la description temporelle que nous avons signalée, ou parle *d'ionisation directe* lorsqu'il n'y a pas de résonance ou bien que l'on est loin (énergétiquement) d'une résonance et *d'ionisation indirecte* dans le cas contraire, mais cette distinction reste assez artificielle, spécialement lorsque les résonances impliquées sont très larges.

II. DISTRIBUTIONS ANGULAIRES DES PHOTOELECTRONS

a. Formulation générale : paramètre d'anisotropie β

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que la partie radiale des fonctions d'onde électroniques. Si l'on inclue maintenant la dépendance angulaire des fonctions d'onde, on est à même de déterminer des sections efficaces partielles *différentielles**. Cooper et Zare (réf. [12]) ont montré que les sections différentielles partielles sont toujours de la forme suivante :

$$\boxed{\sigma_d^i = \frac{\sigma^i}{4\pi}\,(1 + \beta P_2(\cos\theta))} \qquad (13)$$

où $P_2(\cos\theta) = \frac{3}{2}\cos\theta - \frac{1}{2}$ et $-1 \leq \beta \leq 2$
($\beta = 2$ distribution en $\cos^2\theta$,
$\beta = -1$ distribution en $\sin^2\theta$),
dans les conditions suivantes :

- lumière linéairement polarisée (θ est l'angle d'éjection par rapport au vecteur polarisation),
- valable pour des atomes, ou bien des molécules non orientées,
- effets relativistes négligés (ils introduiraient un terme en $\cos\theta$) et approximation dipôlaire,
- la valeur de β, paramètre d'anisotropie qui caractérise la distribution angulaire, est donnée par l'expression :

$$\beta = \frac{\ell(\ell-1)|D_{\ell-1}|^2+(\ell+1)(\ell+2)|D_{\ell+1}|^2-6\ell(\ell+1)|D_{\ell+1}||D_{\ell-1}|\cos(\delta_{\ell+1}-\delta_{\ell-1})}{(2\ell+1)(\ell|D_{\ell-1}|^2+(\ell+1)|D_{\ell+1}|^2)} \qquad (14)$$

---

* Ce sont les recouvrements des parties angulaires des fonctions d'onde qui vont déterminer la dépendance angulaire de l'éjection du photoélectron (dans le cas atomique vont intervenir des recouvrements d'harmoniques sphériques $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$ $Y_{\ell'}^{m'}(\theta,\varphi)$ qui s'expriment en fonction des polynômes de Legendre $P_L(\cos\theta)$).

ceci dans le cas d'un atome, pouvant être décrit par le couplage LS (les moments angulaires totaux,orbital et de spin sont définis), et lorsque les états initiaux et finals sont décrits sans interaction de configuration.

$D_{\ell\pm1}$ représente le moment de transition dipôlaire vers les deux continua accessibles ($\Delta\ell = \pm 1$). $\delta_{\ell\pm1}$ représente le déphasage des ondes partielles ($\ell+1$ et $\ell-1$), caractéristiques du comportement asymptotique des fonctions d'onde radiales.

b. Sensibilité de β

De l'expression de β, on peut déduire :

1 - β est *caractéristique de la symétrie* de l'orbitale de départ (ℓ) ;

2 - *L'interférence* des ondes partielles caractérisée par $\delta_{\ell+1}-\delta_{\ell-1}$, joue un rôle prépondérant dans la valeur de β et dans sa variation avec l'énergie.

Dans le cas d'une éjection d'un électron à partir d'une orbitale s pure ($\ell = 0$), seule l'onde p est présente dans le continuum et la formule (14) devient $\beta = \frac{\ell+2}{2\ell+1} = 2$. C'est le cas par exemple de la photoionisation de $He(1s^2)$ en $He^+(1s)$.

Lorsque l'on considère des molécules diatomiques, l'expression (14) se complique, faisant intervenir des sommations depuis $\ell = |\lambda|$ à $\ell = +\infty$ (λ projection du moment

angulaire sur l'axe internucléaire). Si l'on écrit (14) sous la forme $\beta = \frac{N(\ell)}{D(\ell)}$, alors on a (réf. [13]) pour les molécules :

$$\beta = \frac{\sum_{\ell=\lambda}^{+\infty} N(\ell)\, c_\ell}{\sum_{\ell=\lambda}^{+\infty} D(\ell)\, c_\ell}$$

Cette expression est analogue à (14), quant aux quantités mises en jeu ; les mêmes conclusions qualitatives peuvent donc être tirées. Notons cependant que seuls des calculs théoriques raffinés sont à même de prédire des valeurs correctes de β.

c. Influence de la vibration

Si l'on se place dans l'approximation Born-Oppenheimer, et si les quantités D_ℓ ne varie pas avec R, distance internucléaire, on peut factoriser numérateur et dénominateur par $\langle \chi_o^i | \chi_v^f \rangle^2$ et β *ne dépend donc pas du niveau de vibration.*

Par contre, lorsqu'on est dans un cas où les moments de transitions électroniques varient avec R, on peut s'attendre à ce que les valeurs de β, déterminées pour chaque niveau de vibration de l'ion, soient différentes (cas d'une résonance de forme par exemple). On s'attend d'ailleurs dans ce cas à observer, corrélativement, une distribution des niveaux de vibration de l'ion qui ne soit pas du type Franck-Condon (cf. I.d. et e.).

d. Comportement à haute énergie

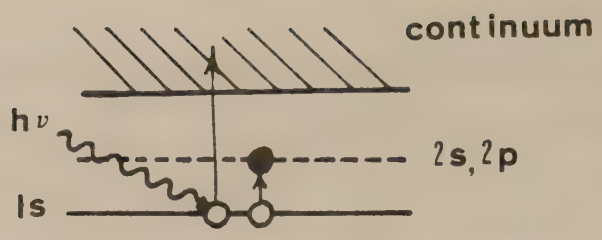
Pour les hautes énergies, les interactions de l'électron avec le coeur ionique sont très faibles. La conséquence, pour les sections efficaces, est qu'elles sont lentement

décroissantes (voir §.I) et que les rapports $\frac{|D_{\ell-1}|}{|D_{\ell+1}|}$ deviennent constants. Les déphasages $\delta_{\ell-1}$, $\delta_{\ell+1}$ tendent vers 0 lorsque l'énergie tend vers l'infini (réf. [14]). On déduit alors, d'après l'expression de β donnée par (14) que β *devient constant.*

III. CONCLUSION - CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES REQUISES POUR NOTRE ETUDE

1. Ionisation simple - ionisation accompagnée d'excitation : intérêts

Dans ce chapitre introductif, nous nous sommes placés dans un cadre d'approximation essentiellement valable lorsque l'on considère l'ionisation en couche externe de valence. On parle dans cette description d'ionisation simple, c'est-à-dire qu'en termes de configurations électroniques, seules interviennent des configurations ne différant avec l'état fondamental que *d'une seule spin-orbitale*. Cependant, lorsque l'on envoie sur le système des photons suffisamment énergétiques ($\geq$ 30 eV), on peut ioniser en couche de valence interne et la relaxation du coeur ionique peut provoquer l'excitation d'autres électrons. On parle alors d'ionisation accompagnée d'excitation ; pour en rendre compte, il faut décrire les états initiaux et finals du système à l'aide de plusieurs configurations qui diffèrent entre elles de *plusieurs spin-orbitales* (configurations dites "multiplement excitées"). Prenons l'exemple de l'hélium ; on peut l'ioniser en laissant l'ion dans l'état He^+ (2s ou 2p) avec des photons énergétiques ($h\nu \geq 65$ eV).



Seuls des calculs d'interaction de configuration dans l'état initial (atome) et dans l'état final (ion $+e^-$) peuvent rendre compte de cette ionisation. Dans ce type d'ionisation (ionisation avec excitation) les électrons ne doivent plus être considérés comme indépendants : problèmes à "N" corps, et les résultats simples exposés précédemment ne sont généralement plus valables. Ce domaine expérimentalement accessible depuis peu de temps (utilisation du rayonnement synchrotron) est évidemment très intéressant à explorer.

En ce qui concerne le domaine de l'ionisation simple, ce chapitre introductif nous a permis de montrer l'intérêt de l'étude des sections efficaces partielles de photoionisation résolues angulairement : à haute énergie, le champ électrique du photon, opère la transformée de Fourier de la densité de charge électronique ; à plus basse énergie, les moindres détails du potentiel moléculaire influent sur la valeur des sections efficaces partielles, en particulier la variation de ce dernier avec R (distance internucléaire) peut induire des effets spécifiques dans chaque voie vibrationnelle. Les distributions angulaires des photoélectrons éjectés sont également très riches d'enseignements, car elles reflètent une subtile balance entres les différentes ondes partielles caractérisant un continuum d'ionisation donné ; elles apportent donc des renseignements supplémentaires par rapport aux sections efficaces partielles (experimentales), car on ne peut bien sûre pas distinguer expérimentalement différentes ondes partielles d'un même

continuum (par la technique des photoélectrons).

2. Caractéristiques expérimentales

Examinons maintenant les caractéristiques expérimentales requises pour réaliser de tels objectifs (détermination de sections efficaces partielles vibroniques, et de distributions angulaires).

a) Source d'excitation

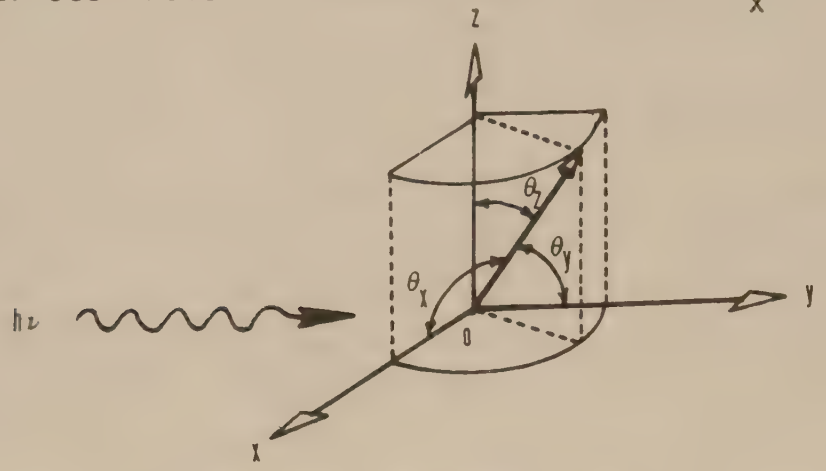
Elle doit être *accordable* (l'ionisation est un phénomène résonnant dans la plupart des cas), dans un *large domaine* (10-100 eV), *intense* (les sections efficaces vibroniques sont souvent concentrées sur un seul niveau de vibration et sont donc faibles sur les autres niveaux [< 1 Mb]) ; de plus la *bande passante* doit être la *meilleure possible* car les résonances observées peuvent être de longue durée de vie et donner lieu à des profils étroits [< 10 meV].

Deux autres qualités sont reprises dans le paragraphe suivant : *la polarisation* du rayonnement excitateur et sa *faible divergence*.

b) Détection des électrons

Le système de détection doit permettre *l'analyse de l'énergie cinétique* des photoélectrons dans un *large domaine* (0-90 eV) avec une bande passante permettant de distinguer les différents niveaux de vibration des molécules étudiées (soit $\Delta E < 100$ *meV*). D'ailleurs les caractéristiques en résolution du système de détection sont liées aux caracristiques de la source excitatrice : seule une source de taille réduite permet d'avoir une bonne résolution, d'où la nécessité d'avoir un rayonnement incident focalisé, ou bien *faiblement divergent*.

c) L'analyse des Distributions angulaires des photoélectrons éjectés suppose en outre, que l'optique électronique réalisant la détection des électrons, est munie d'une *ouverture angulaire réduite* et que l'on peut opérer une *rotation du système de détection*. Détaillons le type de rotation à effectuer. Considérons le cas général d'une lumière partiellement polarisée (degré de polarisation P avec $0 \leq P \leq 1$) se propageant suivant Oy et d'un détecteur dont l'axe est caractérisé par ses trois cosinus directeurs : $\cos\theta_x$, $\cos\theta_y$, $\cos\theta_z$.



La section efficace différentielle s'exprime alors par (réf. [7]) :

$$\sigma_d^i = \frac{\sigma^i}{4\pi}\left[1 - \frac{\beta}{2}\left(P_2 \cos\theta_y - \frac{3}{2} P \left(\cos^2\theta_x - \cos^2\theta_z\right)\right)\right] \qquad (15)$$

où $P_2(\cos\theta) = \frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}$ et $P = \frac{I_x - I_z}{I_x + I_z}$ (I représente l'intensité lumineuse) et β caractérise la distribution angulaire (paramètre d'anisotropie).

Dans le cas d'une lumière *non polarisée* ($P = 0$), mais dont la direction de propagation peut être définie (*faisceau faiblement divergent*), la formule (15), qui s'écrit alors

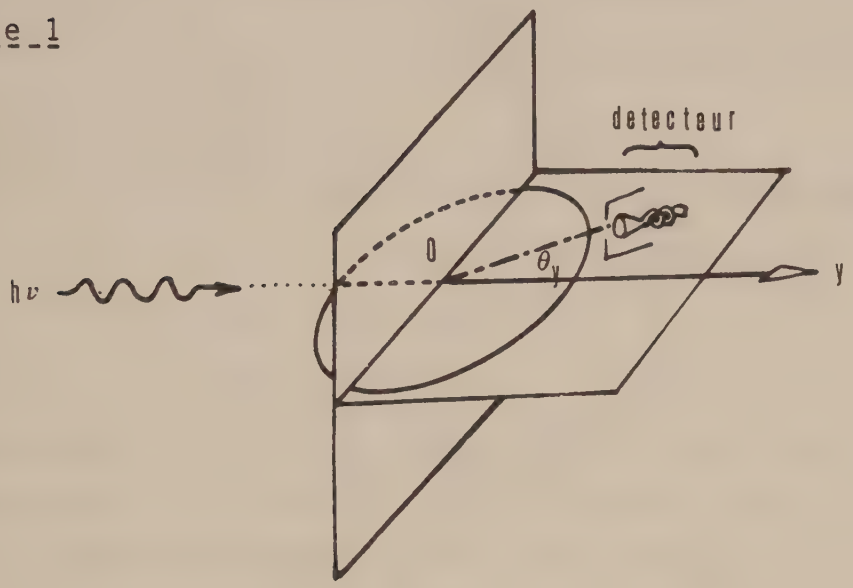
$$\boxed{\sigma_d^i = \frac{\sigma^i}{4\pi}\left(1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos\theta_y)\right)}$$

montre que l'éjection des photoélectrons n'est pas isotrope (si $\beta \neq 0$!) et qu'il suffit de faire une rotation du détecteur dans un plan contenant la direction de propagation des

photons (Oy), pour déterminer β (i.e. on fait varier Oy de $-\pi$ à $+\pi$).

Ce premier mode est illustré par le schéma suivant.

Mode 1



Il n'est donc pas nécessaire d'avoir un rayonnement polarisé pour mesurer des distributions angulaires. Citons par exemple les travaux de Carlson et al. (réf. [15]) qui utilisent comme source une lampe à hélium (donc P = 0).

Dans le cas d'une lumière polarisée ($P \neq 0$), on peut bien sûr opérer comme précédemment*, mais on peut également effectuer une rotation dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation du rayonnement, on détermine alors les distributions angulaires, en mesurant σ_d^i pour $\theta_y = \frac{\pi}{2}$ et θ_x variant de 0 à 2π :

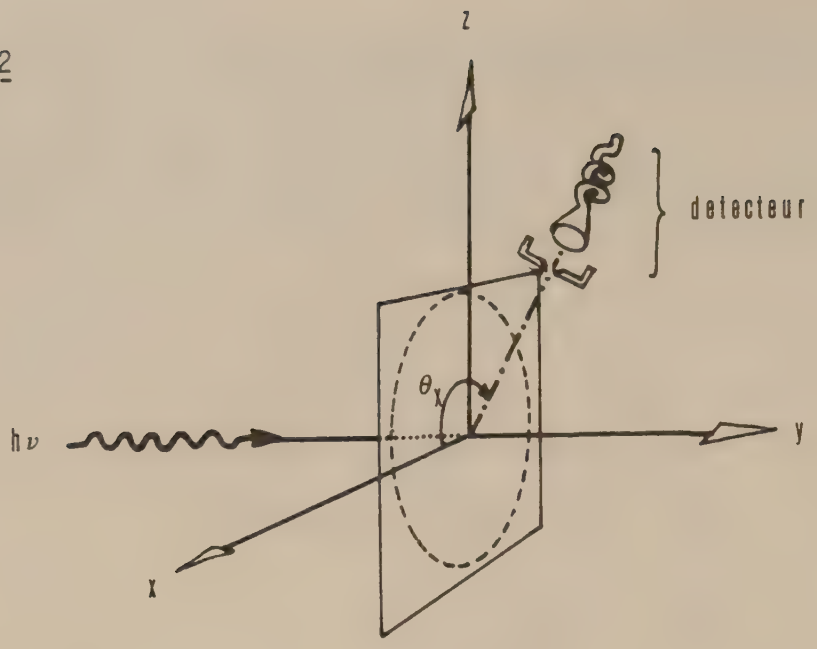
(15) devient : $$\boxed{\sigma_d^i = \frac{\sigma_i^i}{4\pi}\left(1 + \beta\frac{(3P\cos 2\theta_x + 1)}{4}\right)}$$

Ce deuxième mode est illustré par le schéma de la page suivante.

---

* La formule (14) devient alors $\sigma_d^i = \frac{\sigma^i}{4\pi}\left[1 - \frac{\beta}{2}P_2(\cos\theta_y)(1-3P)\right]$ (si $\theta_z = \frac{\pi}{2}$).

Mode 2



. Nous avons donc présenté dans ce §.III les caractéristiques essentielles nécessaires pour mesure des sections efficaces partielles vibroniques résolues angulairement. Le chapitre suivant détaille les choix que nous avons faits et le montage expérimental que nous avons réalisé.

CHAPITRE B

DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I. SOURCE D'EXCITATION : LE RAYONNEMENT SYNCHROTRON 33

1. Continuité spectrale - intensité - divergence 34
2. Polarisation 37
3. Structure pulsée 39

II. DESCRIPTION ET IMPLANTATION GENERALES DU DISPOSITIF 41

1. La ligne à retard 41
2. Le monochromateur 43
3. Le miroir de refocalisation 43
4. L'enceinte expérimentale 45

III. LE MONOCHROMATEUR 46

1. Description et principe du monochromateur 48
   1.a. Incidence rasante 48
   1.b. Réseaux holographiques toriques 48
   1.c. Dimensions 49
   1.d. Fente de sortie 49
   1.e. Fonctionnement 51
2. Réalisation 55
   2.a. Le vide 55
   2.b. Performances 57
3. Conclusion 63

IV. LA CHAMBRE D'EXPERIENCE ET LES ANALYSEURS 64

1. Pompage 64
2. Les analyseurs 67

V. LA PRISE DES DONNEES 71

1. Le mode de fonctionnement "SPE" 72
2. Le mode de fonctionnement "CIS" 74
3. Le mode de fonctionnement "distribution angulaire" 75
4. Réduction du bruit de fond par coïncidence temporelle 76

VI. ETALONNAGE , RESOLUTION, TRAITEMENT DES DONNEES 79

1. Etalonnage en longueur d'onde 79

2. Allure des pics, résolution des spectres, transmission 87

3. Etalonnage en vue des distributions angulaires 97

VII. CONCLUSION 103

* *
*

I. SOURCE D'EXCITATION : LE RAYONNEMENT SYNCHROTRON

Toute particule chargée, soumise à une force c'est-à-dire accélérée, émet un rayonnement. Ce rayonnement est négligeable lorsque la particule a une faible énergie cinétique, mais il s'intensifie considérablement lorsque la particule est relativiste (spécialement si sa trajectoire est courbe), et le spectre d'émission devient quasi continu.

Ce rayonnement, présent sur toutes les machines dévolues à la physique des particules élémentaires, est responsable de la limite en énergie que peuvent atteindre les particules stockées dans ces machines. En effet, la puissance totale rayonnée par un faisceau de particules chargées (d'énergie E) stockées dans un anneau de rayon magnétique moyen R_m, est proportionnelle à $\frac{E^4}{R_m^3}$; si l'on veut communiquer aux particules une énergie E élevée, on est obligé d'augmenter R_m et donc de construire des machines gigantesques.

Cependant, ce rayonnement "parasitaire" constitue une source lumineuse très performante du point de vue de l'intensité, de la continuité spectrale, de la polarisation et de sa structure pulsée. L'utilisation de ce rayonnement, depuis bientôt vingt ans, s'est avérée si fructueuse que certaines machines ne servent plus qu'à l'utilisation du rayonnement synchrotron (comme A.C.O.). De plus, de nouvelles machines sont maintenant conçues (et déjà réalisées*) pour répondre aux exigences formulées par les utilisateurs actuels (optimisation de divers paramètres comme la brillance, la luminosité, le domaine spectral, etc...). Ces machines permettront non seulement d'approfondir les différents types d'expériences actuellement en cours, mais également d'ouvrir de nouvelles voies dans l'étude de l'interaction rayonnement-matière.

---

* Exemples : Brookhaven

Nous allons détailler maintenant les caractéristiques utiles en spectroscopie moléculaire : continuité spectrale, intensité, divergence, polarisation, structure pulsée. (Caractéristiques résumées dans la figure n°1).

1. Continuité spectrale, intensité, divergence

Le nombre de photons émis par seconde, dans une direction θ par rapport à la tangente de la trajectoire des e^-, dans un angle solide $d\Omega$, et dans une bande passante $\frac{d\lambda}{\lambda} = 1\ \%$, est donné par la formule (réf. [1]) :

$$\frac{dn/dt}{d\Omega(d\lambda/\lambda)} = 1{,}95.10^{14}\ I_b E^2 \phi(\xi)\ \text{photons/sec/mrad}^2/1\ \%\ \text{bande passante},$$

où E est l'énergie du faisceau d'électron (GeV)

I_b courant stocké (A)

$$\xi = \frac{\lambda_c}{2\lambda}(1+\gamma^2\theta^2)^{3/2}$$

$$\lambda_c = \frac{18{,}6}{BE^2}\ (\text{Å})\ \text{longueur d'onde critique}$$

$$\gamma = E/m_e c^2$$

et
$$\phi(\xi) = 2{,}71\ \frac{\xi^2}{(1+\gamma^2\theta^2)}\left[K^2_{2/3}(\xi) + \frac{\gamma^2\theta^2}{1+\gamma^2\theta^2}\ K^2_{1/3}(\xi)\right] \quad (1)$$

$K_{1/3}$, $K_{2/3}$ fonctions de Bessel modifiées.

Pour $\theta \geq \frac{2}{\gamma}$ seuls seront émis, de manière appréciable, des photons de faible énergie (photons visibles par exemple).

Dans notre cas, (ACO : E = 540 MeV, $\gamma \simeq 1000$, $\lambda_c = 39$ Å), toute la partie utile pour notre travail du spectre d'émission a une divergence angulaire de l'ordre de 2 mrad. La figure n°2 montre le nombre de photons rayonnés par seconde, par bande passante $\frac{d\lambda}{\lambda} = 1\ \%$, pour 1 mrad d'orbite, intégré dans le plan vertical et un courant de 100 mA stocké dans la machine. La zone hachurée indique la portion du domaine spectral que nous avons utilisée dans ce travail.

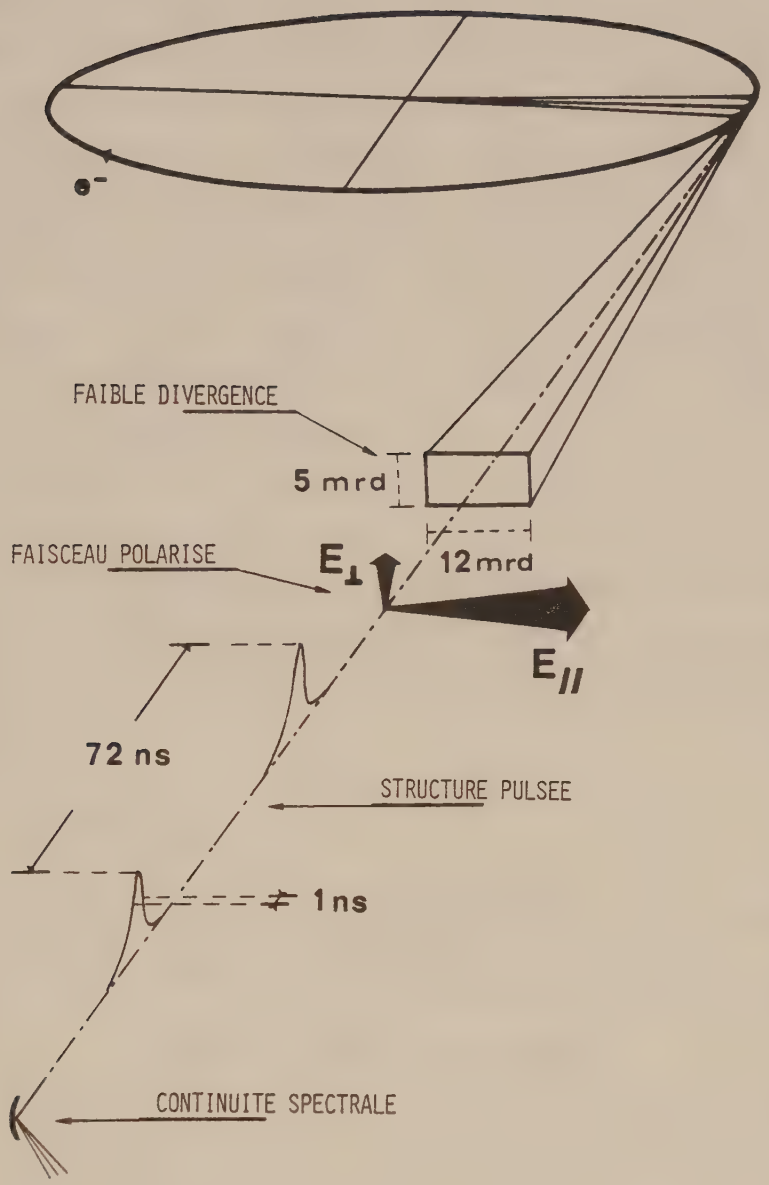


Figure B.1 : Caractéristiques du rayonnement synchrotron utiles pour notre étude.

TABLEAU I

Gaz	Etendue spectrale (Å)	Pression optimum (torr)	Intensité au maximum photons/sec/0,5 Å
He	580-1100	40-55	10^8
Ne	740-1000	> 60	
Ar	1050-1550	150-250	10^8
Kr	1250-1800	> 200	10^7
Xe	1480-2000	> 200	10^7
H_2	600-1000	50	10^7

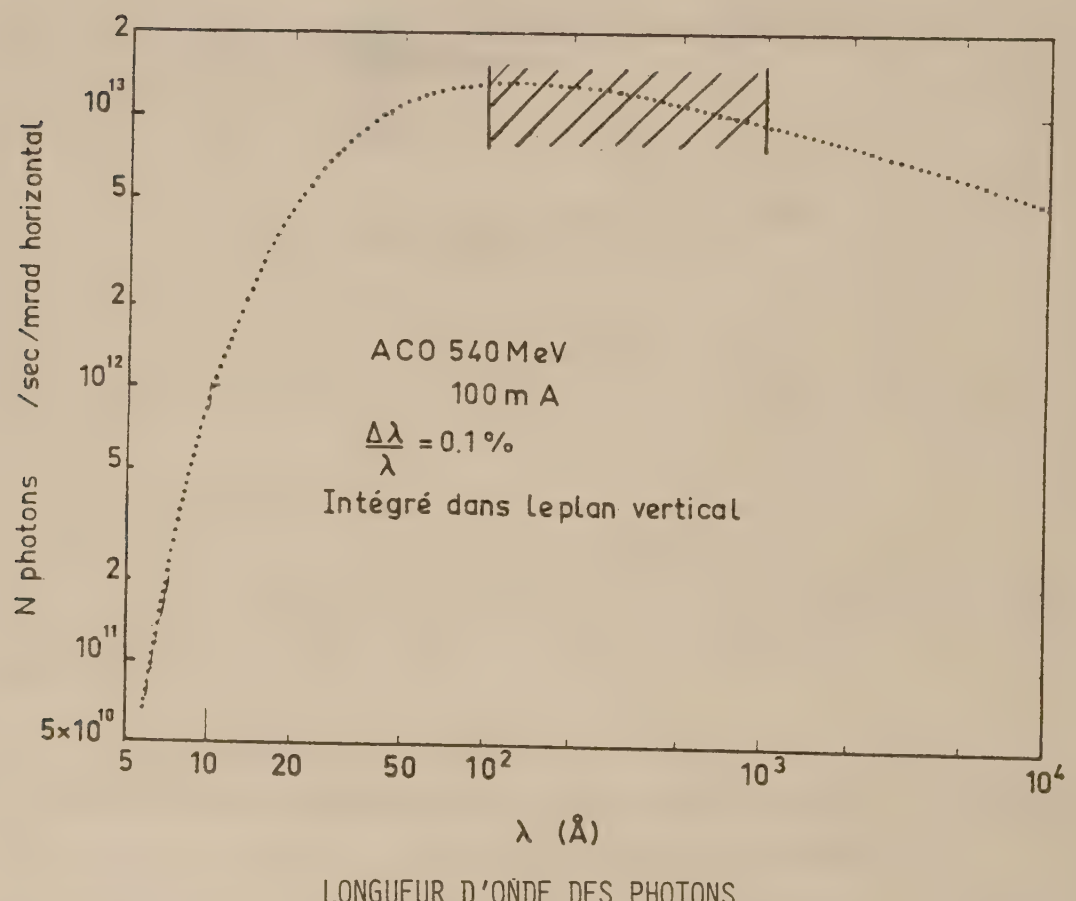


Figure B.2 : Courbe de réponse spectrale de l'anneau ACO (réf. [4]).

Dans cette région peu de sources d'excitation existent.

Certes les lampes à décharge dans des gaz rares à basse pression fournissent des raies de fluorescence dont l'intensité rapportée à une même bande passante est supérieure au rayonnement synchrotron,mais le nombre de ces raies est limité et ne constitue pas un "continuum" ; d'autres lampes utilisent la fluorescence des molécules telles que H_2, He_2 et présentent un spectre continu lorsque cette fluorescence a lieu à partir d'un état lié excité vers un état dissociatif. Mais l'étendue du spectre reste limitée, ainsi que son intensité, comme l'illustre le tableau I (résultats tirés de la réf. [2]). Un autre type de sources lumineuses présentant un continuum est celui des lampes Balloffet-Romand-Vodar (réf. [3]) où l'on crée un plasma à la surface d'une anode d'uranium (ou d'un métal de numéro atomique élevé). La source obtenue est intense mais brève ($\simeq$ 1 µs) avec un taux de répétition faible et n'offre pas la stabilité du rayonnement synchrotron.

2. Polarisation

La formule (1) fait apparaître deux contributions pour le nombre de photons émis par le rayonnement synchrotron :

- la première composante correspond à des photons de polarisation "parallèle", c'est-à-dire dont le champ électrique est dans le plan de l'orbite des électrons ;

- la deuxième composante correspond à des photons de polarisation "perpendiculaire". Cette dernière étant beaucoup plus faible que la première (quelques %), le rayonnement synchrotron apparaît comme fortement polarisé : il s'agit d'une polarisation elliptique, le grand axe de l'ellipse étant contenu dans le plan de l'orbite. Cette

polarisation P vaut 90 % si l'on considère une ouverture verticale de 2×2 mrad. P $\left(= \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}}\right)$ varie quelque peu suivant la longueur d'onde mais reste toujours assez élevé (réf. [4]) ; la réflexion sur les différents éléments optiques de notre montage, entraîne également des variations du degré de polarisation P. Aussi, est-ce seulement plus tard dans ce chapitre, que nous analyserons en détail la variation de P avec la longueur d'onde envisagée (voir §.VI).

La polarisation du rayonnement est une qualité intéressante pour nos expériences : elle permet de déterminer la distribution angulaire des photoélectrons éjectés comme nous l'avons vu au chapitre A, §.III.

3. Structure pulsée

La longueur finie (L) du paquet d'électrons circulant dans la machine détermine le caractère pulsé du rayonnement synchrotron. En effet, pour un observateur placé derrière un diaphragme limitant l'ouverture horizontale d'observation (quelques mrad), le rayonnement ne sera perçu que lors du passage des électrons à proximité du diaphragme.

Dans le cas d'ACO (L ≃ 40 cm), on obtient une largeur de pulse de $\tau \simeq 1{,}2$ ns. La longueur de l'orbite (≃ 20 m) détermine le taux de répétition de ce pulse : 73 ns. La structure pulsée du rayonnement nous permet d'effectuer des coïncidences temporelles entre un pulse de lumière d'une part et la détection d'un évènement (résultant de l'ionisation) d'autre part. Ce type de coïncidence conduit :

- soit à la mesure du temps de vol de la particule pour arriver au détecteur (on peut donc opérer une sélection en masse ou en énergie cinétique de la particule) ;

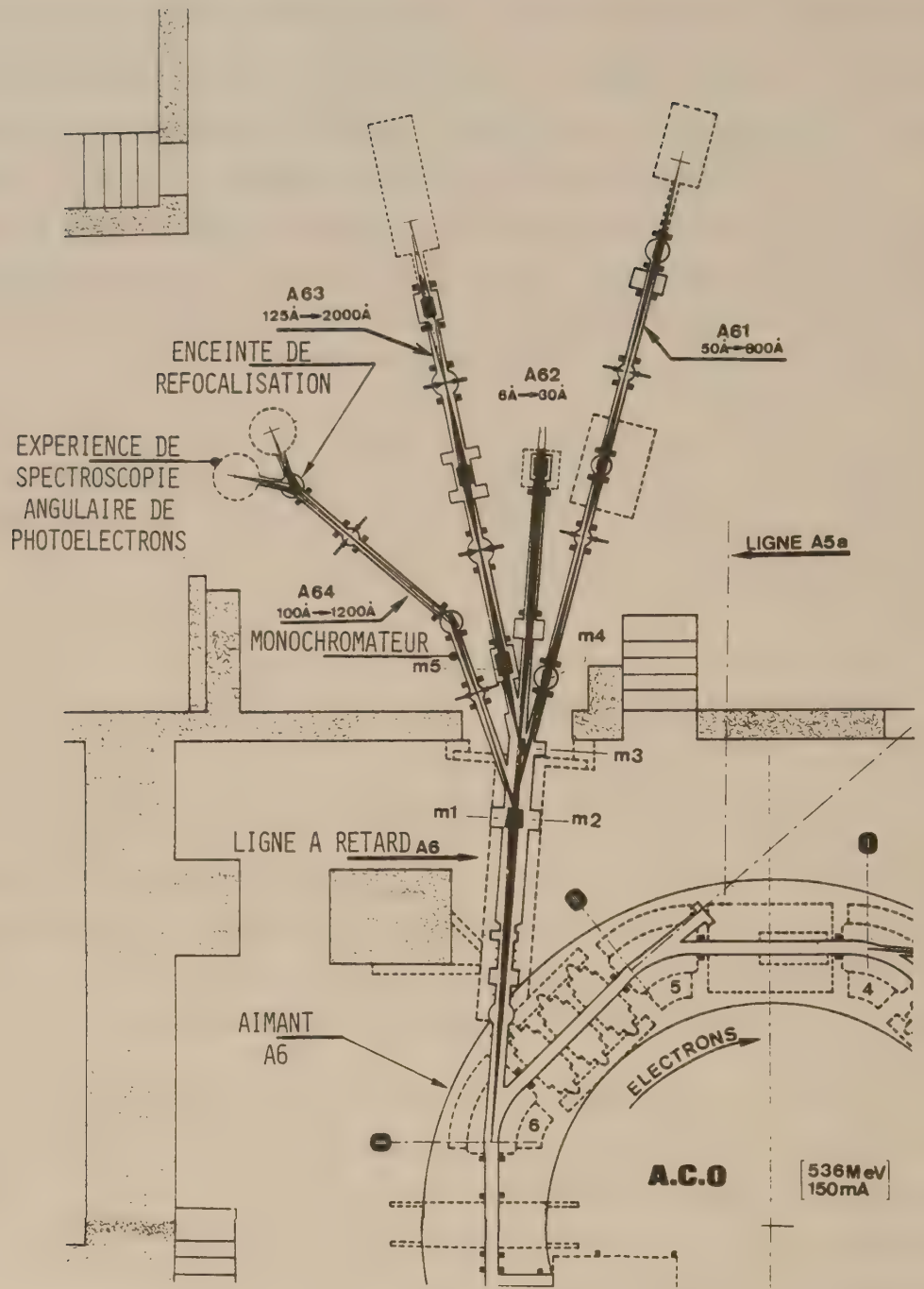


Figure B.3 : Schéma d'implantation générale du montage expérimental à partir de l'anneau.

- soit à une sélection des évènements détectés (on rejette les évènements arrivant en dehors d'une fenêtre temporelle déterminée). Ceci permet une forte réduction du bruit de fond dans les spectres, par élimination des évènements non corrélés au pulse de lumière incidente. C'est cette dernière application que nous avons exploitée (voir B, §.V).

II. DESCRIPTION ET IMPLANTATION GENERALES DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'implantation générale du dispositif expérimental est donnée par la figure n°3, alors que la figure n°4 décrit le montage dans son principe. Dans ce paragraphe, nous passons rapidement en revue les différents éléments du montage, en suivant le trajet lumineux : ligne à retard, monochromateur, miroir de refocalisation, enceinte expérimentale (voir figure n°3).

1. La ligne à retard

Placée dans le prolongement de l'aimant 6 (cf. figure n°3), elle permet :

1) De stopper une éventuelle remontée de pression provenant des différents montages desservis. Elle est en effet constituée de diaphragmes concentriques disposés sur une longueur de quelques mètres, permettant de retarder l'onde de choc provoquée par une brusque remontée de pression. Le retard permet à une vanne rapide de se fermer avant l'arrivée de l'onde de choc (figure n°3) et donc de préserver l'anneau d'une remontée de pression. Ce point est important car la qualité du vide régnant dans l'anneau joue sur la durée de vie du paquet d'électrons stockés dans la machine (on doit

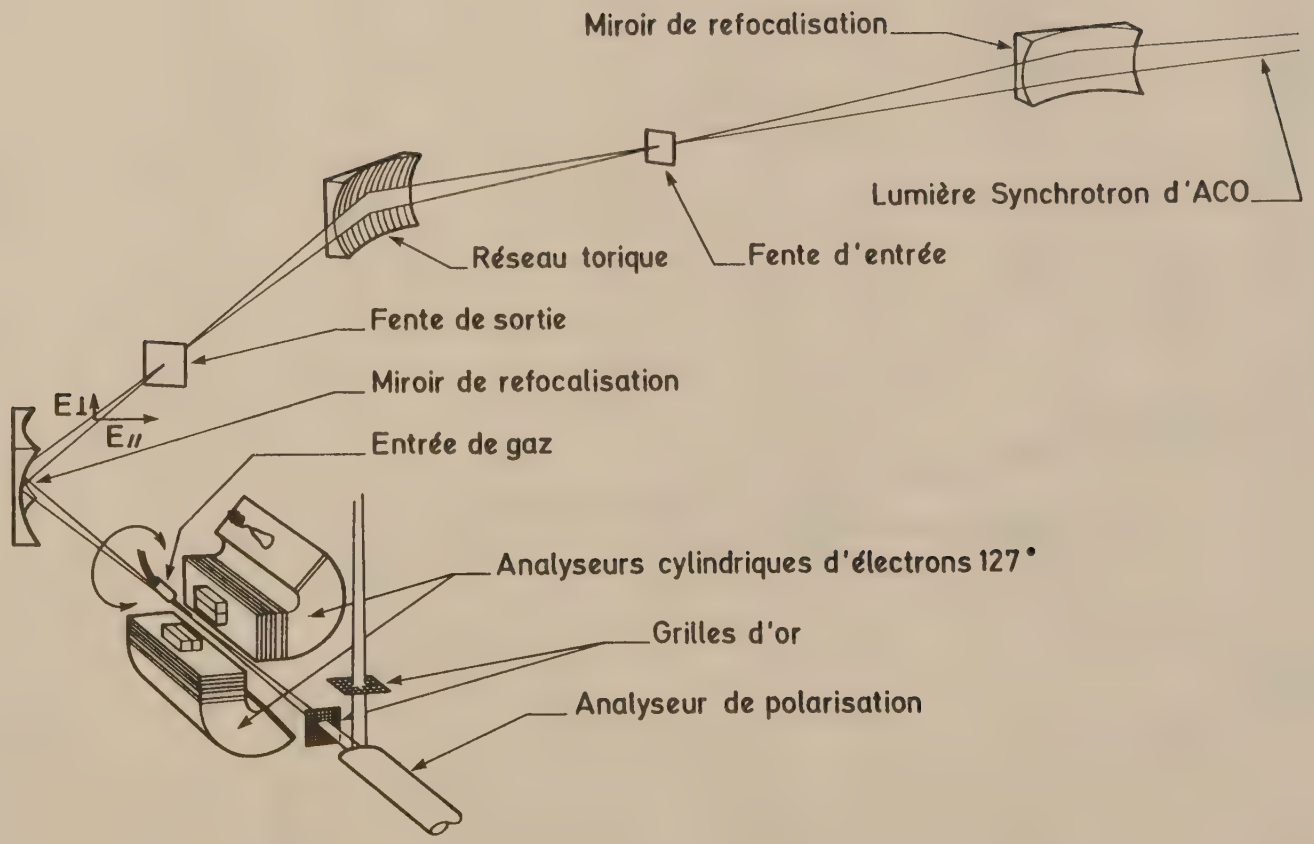


Figure B.4 : Schéma du montage expérimental.

maintenir une pression inférieure à quelques 10^{-10} torr).

2) De répartir le faisceau de photon entre les différentes expériences montées derrière cette ligne à retard (cf. figure n°3). Cette répartition s'effectue à l'aide des miroirs m_1, m_2, m_3. Le miroir m_2 est torique et focalise le faisceau sur la fente d'entrée du monochromateur. Tous les éléments optiques sont recouverts de platine ce qui assure une bonne réflectivité dans le domaine 100-1000 Å.

2. Le monochromateur

Ses caractéristiques essentielles (angle d'incidence, dimensions) sont dictées par le domaine d'utilisation (15-100 eV) et par la résolution désirée (100 meV à 100 eV). La dispersion du faisceau incident est faite par des réseaux toriques holographiques ; la sélection en longueur d'onde s'effectue grâce à la rotation de ceux-ci. Le monochromateur sera décrit plus en détail (principe et réalisation) dans le paragraphe suivant.

3. Miroir de refocalisation

Le rayonnement monochromatisé est refocalisé dans la chambre d'expérience par un miroir torique (placé dans l'enceinte de refocalisation - figure n°3). Cet élément permet :

1) De refocaliser le faisceau lumineux, donc de réduire la zone d'interaction dans la chambre d'expérience ;

2) D'insérer un pompage différentiel entre la chambre d'expérience où la pression est de 5.10^{-5} torr environ et le monochromateur où elle doit être inférieure à 5.10^{-8} torr (pour des valeurs plus élevées on a un risque de pollution rapide des surfaces optiques) ;

3) D'envoyer le faisceau sur un autre montage qui utilise le rayonnement en alternance avec notre dispositif.

4. L'enceinte expérimentale

Après ces trois réflexions optiques, le faisceau croise perpendiculairement un jet effusif de gaz (voir figure n°4). Les électrons résultants de la photoionisation de la cible sont analysés en énergie cinétique par des analyseurs électrostatiques de type condensateur cylindrique. Avant de pénétrer dans ces analyseurs, les photoélectrons ne doivent être soumis à aucun champ électrique ou magnétique, surtout s'ils ont une faible énergie cinétique, sous peine de voir la résolution se détériorer nettement. C'est pourquoi, d'une part l'enceinte expérimentale est blindée par une double couche de "μ-métal" (matériau qui empêche la pénétration de champs magnétiques parasites), et d'autre part une grille métallique entoure la région d'ionisation. Une fois analysés en énergie cinétique, les électrons atteignent un multiplicateur d'électron, point de départ d'une chaîne de comptage. Les analyseurs sont montés sur un plateau mobile, de sorte que l'on peut explorer la distribution angulaire des photoélectrons éjectés. Comme on le verra par la suite, deux mesures suffisent (l'une à 0° et l'autre à 90° par rapport au grand axe de l'ellipse de polarisation des photons) à déterminer la distribution angulaire des photoélectrons ; c'est pourquoi nous avons montré *deux* analyseurs placés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre.

Enfin, le faisceau rencontre une grille d'or : la mesure du courant de photoémission de cette dernière permet de connaître en permanence le flux de photons entrant dans la chambre d'ionisation. La figure n°5 montre le rendement photoélectrique de l'or dans le domaine qui nous intéresse.

Nous avons placé tous les éléments optiques verticalement (i.e. les plans tangents sont verticaux), ceci dans le but de faciliter les réglages. Ce gros avantage est atténué par la dépolarisation du rayonnement synchrotron due à ce mode de fonctionnement. Rappelons que le rayonnement synchrotron est polarisé dans le plan de l'orbite des électrons, c'est-à-dire horizontalement.

III. LE MONOCHROMATEUR

Ce monochromateur, à incidence rasante, a été conçu sur le même principe que celui décrit par P. Thiry (réf. 5-6) La conception et la réalisation des éléments optiques ont été confiées à la société Jobin-Yvon (instrument S.A.) ; C. Depautex s'est occupé de la mécanique et P. Lebourcher s'est chargé de l'électronique (repérage en longueur d'onde, automatisation des déplacements). La figure n°6 est une photographie du monochromateur monté derrière la ligne de lumière, alors que la chambre d'expérience n'est pas encore installée.

Examinons les exigences expérimentales initiales ; il fallait :

- couvrir le domaine 15-100 eV avec un seul montage mécanique (ceci pour pouvoir ioniser les molécules en couche de valence externe et interne) ;

- avoir une résolution suffisante pour pouvoir distinguer les différents niveaux de vibration des molécules diatomiques et certains modes de vibration de molécules triatomiques. De plus, nous voulions étudier les profils d'autoionisation dont la largeur est souvent faible.

Ces conditions ont défini la géométrie et les caractéristiques des éléments optiques du monochromateur. Dans une première partie, nous décrivons le monochromateur et son principe et dans une deuxième partie sa réalisation.

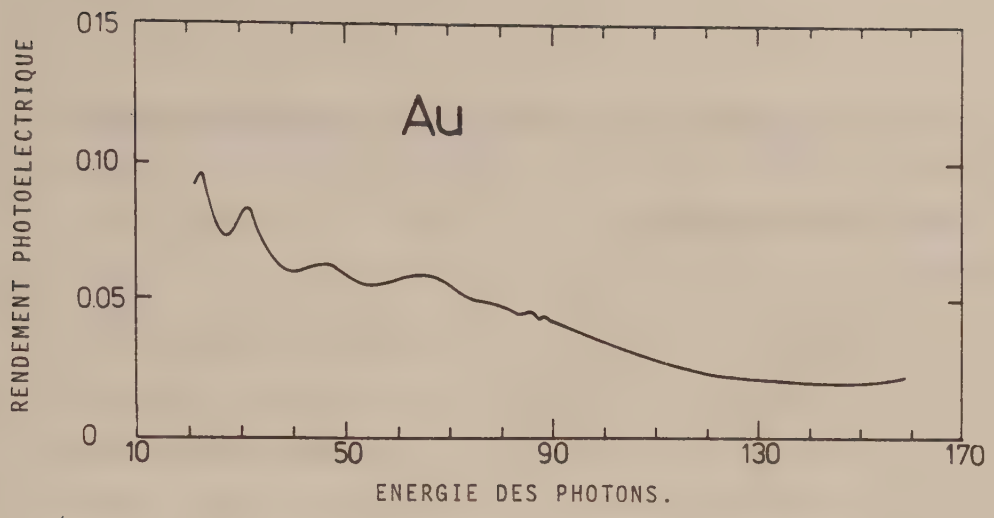


Figure B.5 : Courbe de rendement photoélectrique de l'or (incidence normale).

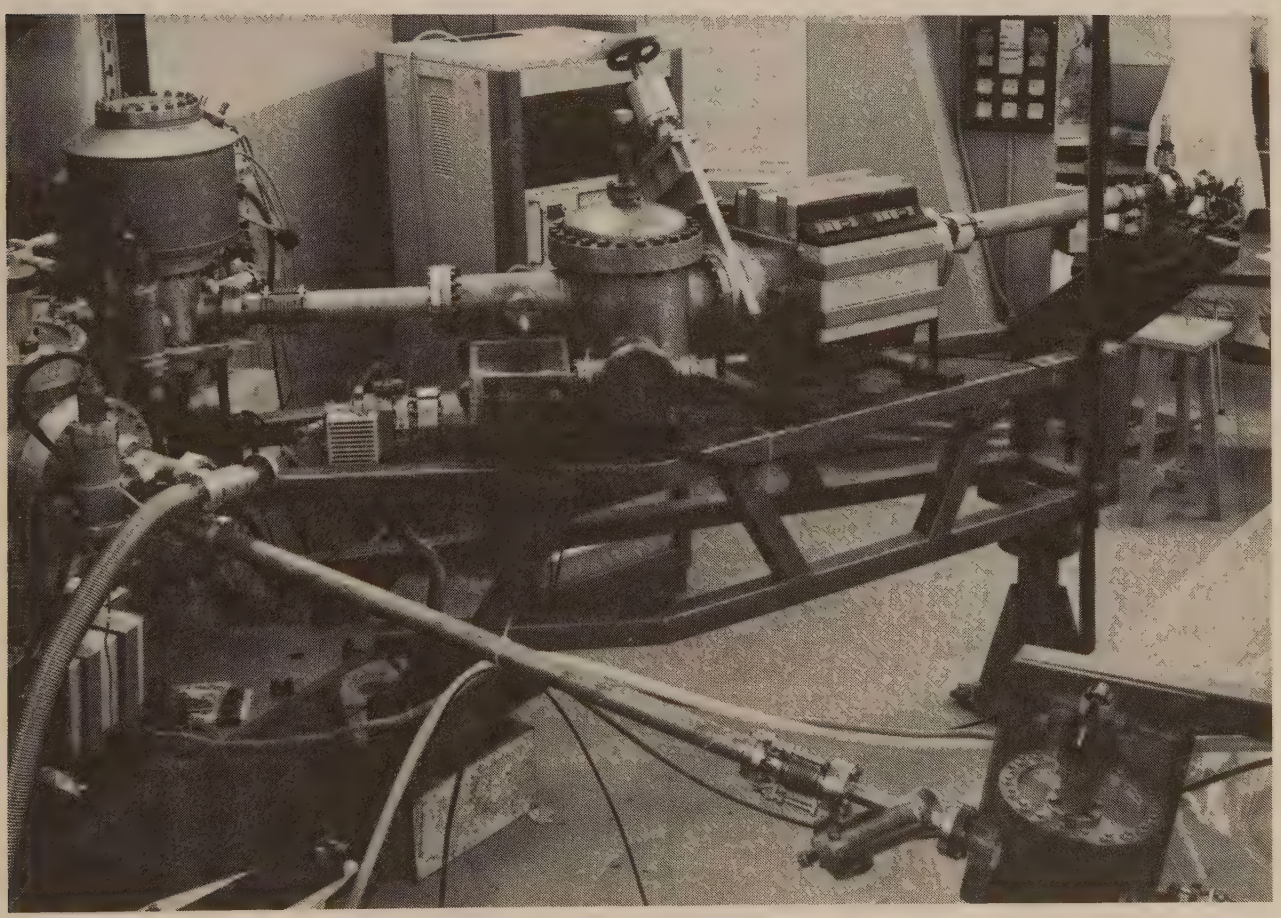


Figure B.6 : Photographie du monochromateur.

1. Description et principe du monochromateur

1.a. Incidence rasante

Le pouvoir réflecteur de la plupart des matériaux tombe rapidement à 0 lorsque $h\nu > 40$ eV. C'est pourquoi nous avons opté pour un montage où l'angle d'attaque reste faible : 15° ; la réflectivité du platine varie alors entre 30 et 40 % dans le domaine 100-15 eV. La contre-partie, et c'est la raison pour laquelle on ne peut choisir une incidence "complètement rasante", est que les aberrations optiques (défocalisation, astigmatisme, coma) deviennent importantes. Les performances en résolution sont donc moins bonnes qu'un montage en incidence normale mais la réflectivité est meilleure.

1.b. Réseaux holographiques toriques

Pour couvrir un domaine aussi large que 15-100 eV et avoir une bonne résolution, il est nécessaire d'avoir plusieurs réseaux dont le support (torique) est le même mais dont le nombre de traits par mm (donc la dispersion) varie. Le changement de réseaux, à l'intérieur du monochromateur s'opère par translation sous vide. Le réglage des réseaux sur leur support (mobile) a été effectué une fois pour toute à l'extérieur de l'enceinte de sorte que le changement de réseau ne nécessite aucune autre opération que celle de translation.

Les réseaux utilisés ont les propriétés suivantes :

- la forme torique permet de minimiser le plus grand nombre des aberrations optiques (qualité de l'image) dans la majeure partie du domaine spectrale ;

- les traits sont obtenus par enregistrement d'un hologramme sur la surface (résine) du tore. La forme des

traits peut ainsi être déterminée pour assurer le "blaze", c'est-à-dire la maximalisation de l'intensité dispersée en ordre 1 par rapport à l'ordre 0, à une longueur d'onde fixée et pour parfaire les corrections mentionnées précédemment.

Le nombre de traits d par mm vaut respectivement 2400, 1200, 600 définissant la dispersion pour chaque réseau, par la formule :

$$\sin \alpha + \sin \beta = m\lambda/d \qquad (2)$$

$m = 1$ (1^{er} ordre),

où α est l'angle d'incidence du faisceau entrant et β l'angle d'observation du faisceau dispersé (voir figure n°7). Les caractéristiques détaillées des réseaux sont consignées dans le tableau II.

1.c. Dimensions

On augmente la résolution en augmentant la longueur du bras de sortie. On doit alors nécessairement augmenter celle du bras d'entrée pour ne pas détériorer la qualité de l'image, et aussi les dimensions du réseau à cause de la surface éclairée qui augmente. Pour ne pas avoir un système trop onéreux, le compromis suivant a été adopté :

$\ell_a = 0{,}8$ m $\qquad \ell_b = 1{,}6$ m $\qquad S = 10$ cm^2

(voir figure n°7 pour les notations).

1.e. Fente de sortie

Parmi les aberrations optiques, nous avons mentionné la défocalisation : toutes les longueurs d'ondes ne sont pas focalisées au même point ; les corrections à cette défocalisation consistant à obtenir une courbe de défocalisation symétrique par rapport au centre du domaine spectral ; on choisit alors comme longueur du bras de sortie la moyenne des

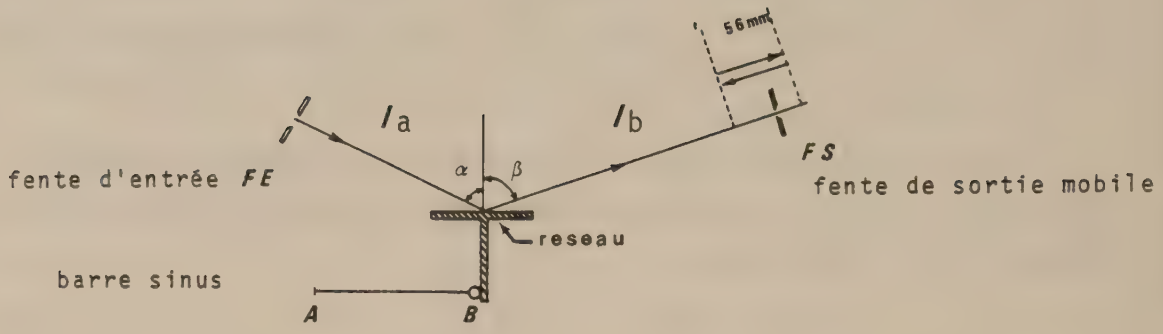


Figure B.7 : Schéma de principe du monochromateur.

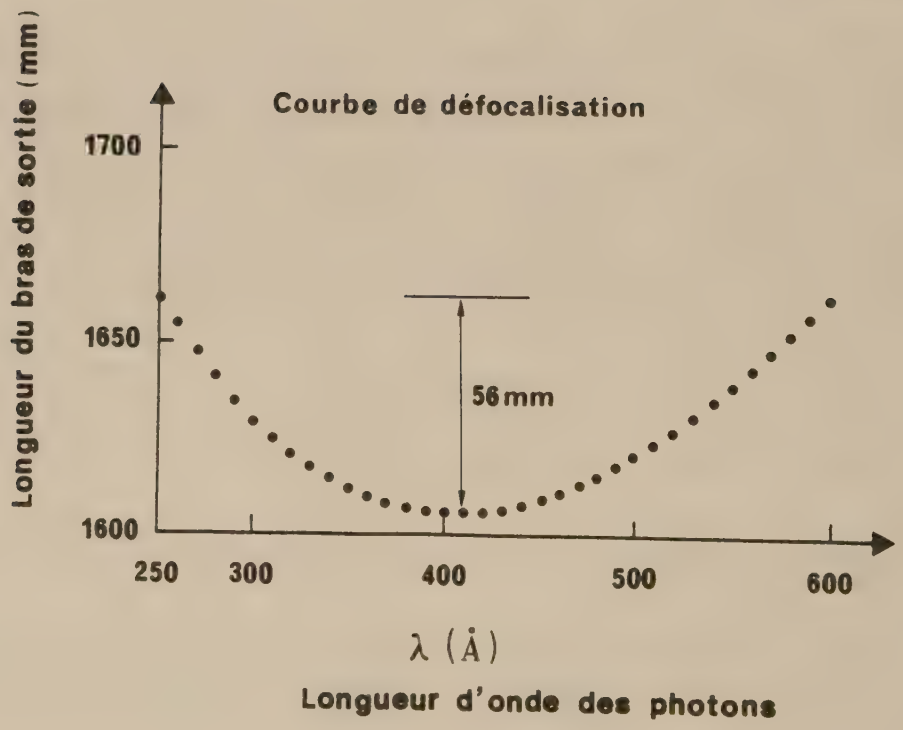


Figure B.8 : Courbe de défocalisation.

focales. Avec les conditions définies précédemment, nous obtenons la courbe de défocalisation représentée figure n°8. Pour minimiser encore plus l'effet de défocalisation (perte en résolution), la fente de sortie est mobile dans une direcion (β fixe, ℓ_b variable), comme indiqué dans la figure n°7 par la double flèche. La faible amplitude du mouvement (56 mm) nous a autorisé à concevoir le pot de refocalisation et l'enceinte expérimentale fixes. Ceci entraîne, a priori, que le point de focalisation dans l'enceinte se déplace un peu quand change la longueur d'onde : l'effet est sans doute une légère perte en résolution de l'analyseur. De plus, comme le faisceau est faiblement divergent, l'effet est d'autant moins fort.

1.e. Fonctionnement

Si l'on note l'angle de déviation φ ($\varphi = \alpha - \beta$) et si θ repère la position de la normale au réseau après rotation de θ à partir de la position d'origine, c'est-à-dire celle où $\beta = -\alpha = -\frac{\varphi}{2}$, alors on peut écrire :

$$\alpha = \theta + \frac{\varphi}{2} \text{ et } \beta = \theta - \frac{\varphi}{2}$$

Ainsi la relation (2) devient :

$$\lambda = \frac{2d}{m} \cos \frac{\varphi}{2} \qquad (3)$$

($m = 1$, $\varphi = 150°$, $d = 2400\ 2^{1-n}$ où n est le numéro du réseau).

La translation de la barre sinus (AB voir figure n°7) est reliée linéairement à la longueur d'onde λ : c'est le principe de base de ce monochromateur. Nous allons indiquer maintenant le principe du pilotage du monochromateur. Les détails sont consignés dans le rapport présenté par P. Leboucher (réf. [7]).

Le pilotage réalise les objectifs suivants :

- positionnement à une longueur d'onde (λ) donnée (déplacement de la barre sinus),

- asservissement (éventuel) de la position (ℓ) de la fente de sortie à la longueur d'onde,

- lecture et affichage de ℓ et λ (capteurs de position).

En plus de ces objectifs essentiels, soulignons l'automatisme de ces opérations : le module de commande, muni d'un microprocesseur (Motorola 6800 P), peut gérer de manière autonome les différents organes du monochromateur (moteurs pas à pas, capteurs) et est interfacé GPIB avec le calculateur gérant l'expérience. Il gère également la rotation des analyseurs dans l'enceinte expérimentale. Le module de commande est capable d'effectuer des spectres (variation suivant un pas donné d'un paramètre), le passage d'un point au suivant est déclenché par un signal extérieur.

La figure n°9 résume les organes "entrée-sortie" du module.

Le déplacement de la barre sinus se fait à l'aide d'un moteur (M_1 dans la figure n°9) pas à pas (400 pas par tour) associé à une vis sans fin. Notons que le capteur en position (codeur optique Minilid 300 + compteur Heidenhain) est solidaire de la barre sinus ; ce n'est donc pas la rotation de la vis sans fin qui détermine la position finale de la barre sinus (donc la rotation des réseaux). On élimine ainsi les erreurs de positionnement mécanique dues à la vis sans fin (rattrapage de jeu). Le déplacement de la fente de sortie est basé sur le même principe, mais sa détection en position, ne requérant pas une grande précision, est obtenue à l'aide d'une rosace (100 traits), solidaire de la vis sans fin.

Dans les deux cas, deux butées électriques limitent respectivement la rotation des réseaux ($-1° < \theta < 8°$) et le déplacement de la fente ($0 < \ell < 70$ mm).

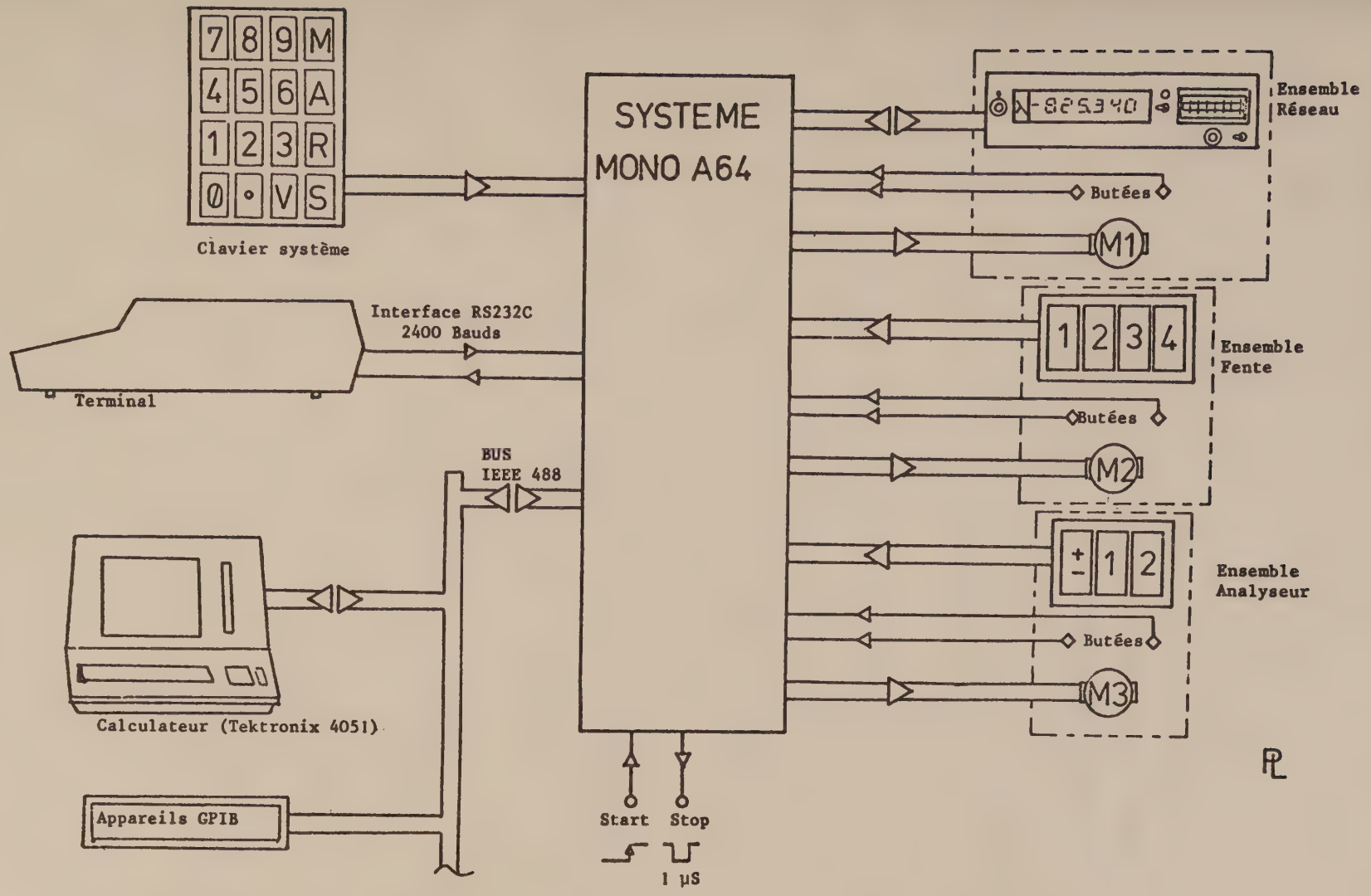


Figure B.9 : Schéma du pilotage du monochromateur (réf. [7]).

2. Réalisation

2.a. Le vide

Dans le monochromateur, un vide poussé doit régner sous peine de voir les surfaces des réseaux se polluer et la réflectivité chuter. Or la pression qui règne dans l'enceinte expérimentale est de 5.10^{-5} torr. Nous avons donc insérer entre les réseaux et la chambre d'ionisation, un ensemble de pompage différentiel, constitué de plusieurs étages ; en suivant le trajet lumineux on rencontre successivement :

- une pompe ionique de vitesse de pompage 400 l/s (sur N_2) à proximité des réseaux,

- une pompe ionique et une pompe turbomoléculaire de vitesse de pompage respective (sur N_2) 200 l/s et 100 l/s (situées dans l'enceinte de refocalisation),

- une pompe cryogénique et une pompe turbomoléculaire de vitesse de pompage respective (sur N_2) 2000 l/s et 270 l/s (situées dans l'enceinte expérimentale).

Pour renforcer l'efficacité de ce pompage différentiel, nous avons également inséré un capillaire (longueur 10 cm, diamètre 6 mm) entre l'enceinte de refocalisation et l'enceinte expérimentale. Et nous avons, par la suite, rajouté une pompe turbomoléculaire (300 l/s) à l'entrée du capillaire.

Avec cet ensemble nous avons pu travailler avec une pression de 5.10^{-5} Torr de N_2 dans l'enceinte expérimentale et une pression meilleure que 2.10^{-8} torr dans le monochromateur.

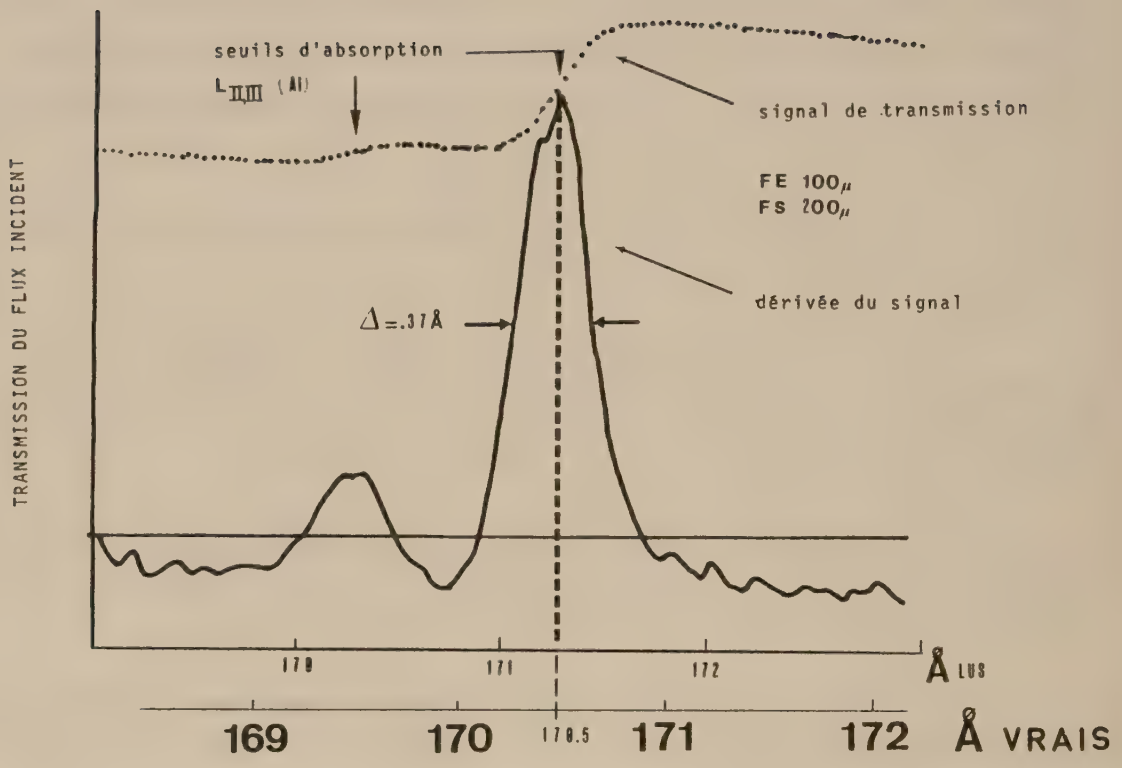


Figure B.10 : Courbe de transmission à travers un film mince d'aluminium.

2.b. Performances

Nous avons vu que la translation de la barre sinus était reliée linéairement à la longueur d'onde λ sélectionnée (formule (3)). L'étalonnage en longueur d'onde du monochromateur consiste en la détermination précise du facteur de proportionnalité k entre λ et L (déplacement de la barre sinus). Cette détermination a été obtenue dans un premier temps, en analysant le seuil d'absorption $L_{II,III}$ de l'aluminium : nous avons mesuré la transmission d'un film mince ($\simeq$ 1000 Å) et le résultat est montré en figure n°10. Le point d'inflexion du premier seuil (ce point correspond au maximum de la dérivée du signal) est connu pour être situé à λ = 170,5 Å (réf. [6]). Comme nous mesurons λ_{aff} = 171,36 Å pour la position de ce point, nous déduisons la valeur de k :

$$k = \frac{\lambda}{\lambda_{aff}} = 0{,}995$$

Ces mesures ont été précisées par la suite (pour le réseau 1 et 2) mais en utilisant cette fois les analyseurs d'électron comme détecteur. En effet, les courbes de sections efficaces de photoionisation sont riches en structures étroites (profils d'autoionisation) dont la position est souvent bien connue et dont la largeur naturelle est très inférieure à la largeur instrumentale. Ces mesures permettant la détermination précise de k =0,9955 seront détaillées ultérieurement.

Ayant déterminé k, nous avons pu obtenir les courbes de réponse en intensité (transmission) des réseaux, en mesurant le courant de photoionisation d'une grille d'or en fonction de la longueur d'onde. Les résultats sont reportés dans la figure n°11.

Les oscillations visibles à haute énergie sur le réseau 3, semblent être typiques des réseaux à incidence rasante, puisqu'elles sont observées sur tous les montages

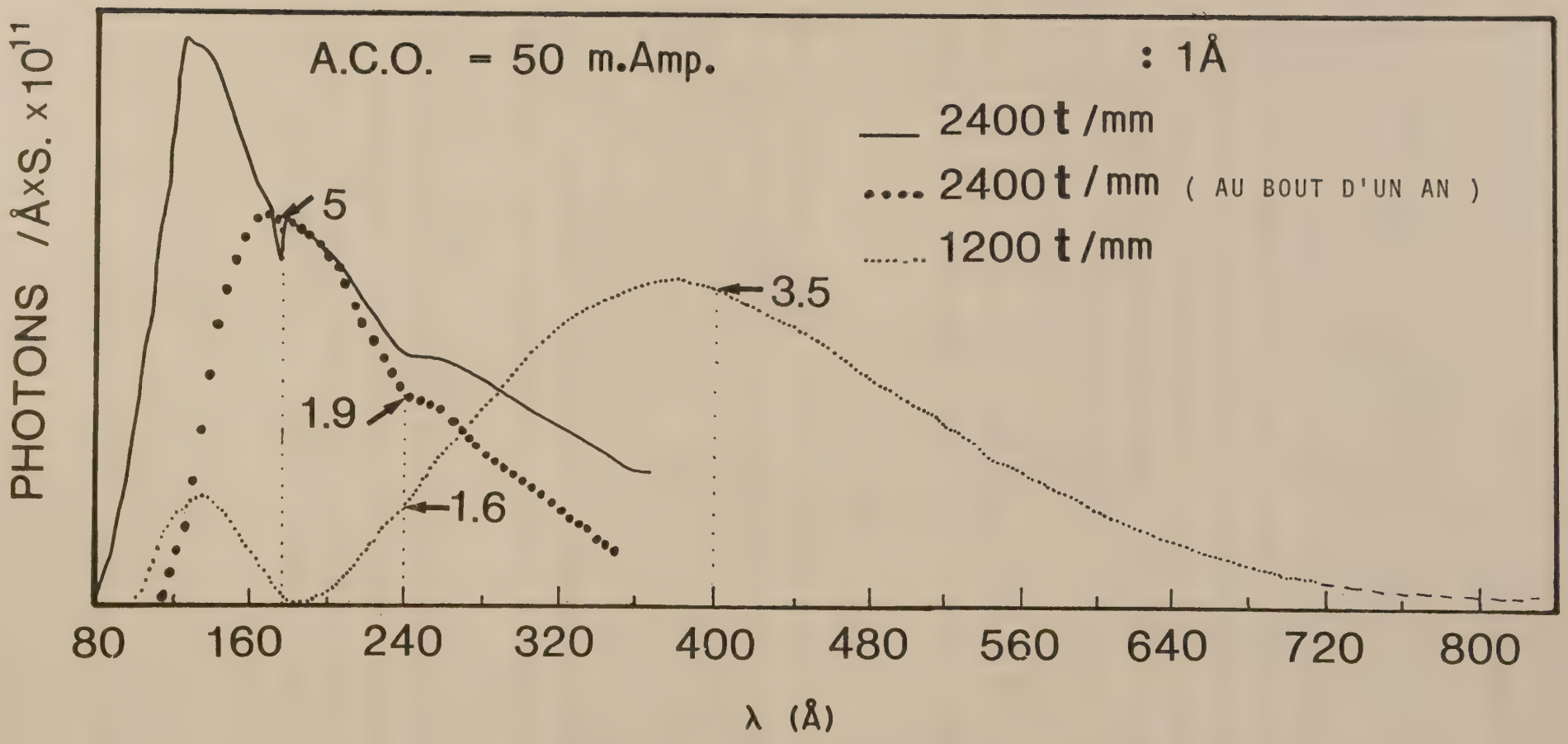


Figure B.11 : Courbe de transmission des réseaux 1 (2400 t/mm) et 2 (1200 t/mm).

de ce type existant à LURE. La structure fine observée à 177 Å (réseau 1) correspond à une absorption du platine (rappelons que tous les éléments optiques sont recouverts de platine). Ces courbes montrent les domaines d'utilisation de chaque réseau :

réseau 1 : 120 - 320 Å,
réseau 2 : 240 - 640 Å.

Nous avons pu utiliser le réseau 2 jusqu'au domaine 700 - 800 Å dans des conditions acceptables (taux de comptage raisonnable).

. Les ordres supérieurs. La formule (3) montre que la focalisation d'une longueur d'onde λ à l'ordre 1 est la même que celle de λ/m à l'ordre m. C'est la raison pour laquelle le monochromateur ne sélectionne pas une longueur d'onde mais sa série harmonique. Dans la pratique seules les harmoniques 2 et 3 sont présentes et surtout aux faibles énergies où la réflectivité est meilleure. La présence de ces harmoniques (ou ordres supérieurs) n'est pas très gênante pour notre expérience parce que nous analysons les électrons en énergie cinétique : il est possible de connaître la contribution des ordres supérieurs en effectuant la même mesure successivement à λ, $\lambda/2$, $\lambda/3$. Il n'en irait pas de même si l'on effectuait des mesures non sélectives (comme des mesures de photoionisation totale, fluorescence totale, etc...) où il serait impossible de distinguer dans le signal détecté la part provenant de λ, $\lambda/2$ ou $\lambda/3$. Dans ce cas là, il faudrait impérativement insérer un film mince judicieusement choisi qui absorberait $\lambda/2$, $\lambda/3$ mais peu λ. La mesure des ordres supérieurs a été faite avec les analyseurs de photoélectron (cf. §.IV), principalement pour l'ordre 2 (l'ordre 3 reste très faible) et pour les réseaux 1 et 2 qui ont été les réseaux utilisés pour ce travail. Cette mesure a été faite dans le but de connaître le plus précisément possible le flux de photon incident en ordre 1 lors des expériences. En effet, la détermination des sections

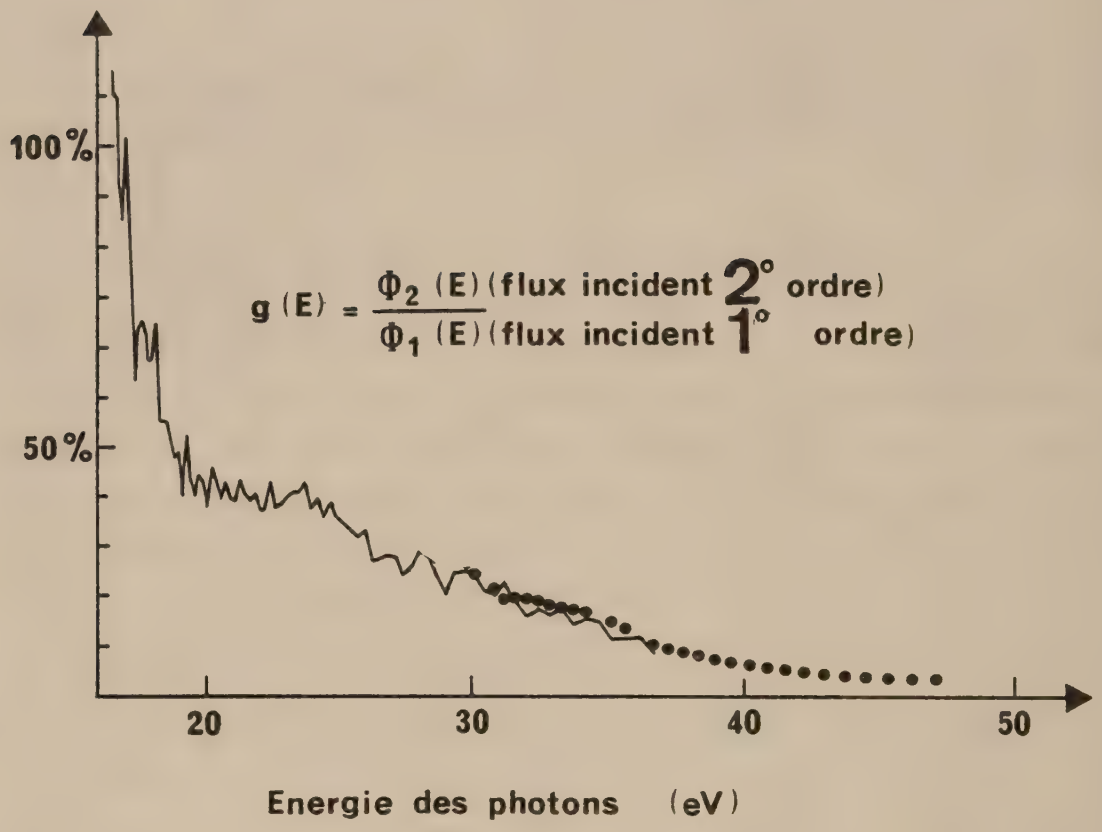


Figure B.12 : Variation avec l'énergie du rapport entre le flux de photon en ordre 2 et le flux de photon en ordre 1.

efficaces de formation d'un ion dans un état donné, est liée à une formule du type $N \propto \sigma\ n\ \ell\ \phi$ (cf. §.VI), où ϕ est le flux de photon, n la densité de la cible gazeuse, ℓ la longueur d'interaction, σ la section efficace du phénomène, N est le nombre de coups par seconde observés.

Pour déterminer σ, il est donc nécessaire de connaître ϕ. Or ce que nous mesurons est le courant de photoémission d'une grille d'or I, qui est la somme des contributions de l'ordre 1, mais aussi des ordres supérieurs :

$$I = \phi_1(\lambda)\ y(\lambda) + \phi_2(\lambda)\ y(\tfrac{\lambda}{2}) + \ldots + \phi_n(\lambda)\ y(\tfrac{\lambda}{n})$$

où $\phi_n(\lambda)$ mesure le flux de photon en ordre n et $y(\frac{\lambda}{n})$ est le rendement photoélectrique de l'or à la longueur d'onde $\frac{\lambda}{n}$ (voir figure n°5). Négligeons les contributions d'ordres supérieurs à 2 et notons $g(\lambda) = \frac{\phi_2(\lambda)}{\phi_1(\lambda)}$. La connaissance de la fonction $g(\lambda)$ permet de connaître $\phi_1(\lambda)$ par :

$$\phi_1(\lambda) = \frac{I}{y(\lambda)+g(\lambda)y(\frac{\lambda}{n})}$$

La figure n°12 montre la fonction $g(\lambda)$ déterminée pour le réseau 2 (voir §.VI). Notons que cette courbe $g(\lambda)$ évolue dans le temps, car comme l'indique la figure n°11, la réflectivité change suivant l'état de la pollution des surfaces optiques, et évolue différemment suivant les ordres considérés. La courbe de la figure n°12 a été obtenue au bout d'un an de fonctionnement.

La résolution a également été déterminée en deux étapes. En effet, la figure n°10 donne une première indication de la résolution par la largeur à mi-hauteur des pics du signal dérivé. On obtient Δ =0,37 Å ; or la largeur naturelle de ce seuil est de0,35 Å. Une rapide déconvolution donne $\Delta\lambda \simeq 0{,}12$. Ce résultat est obtenu pour le réseau 1, avec des fentes d'ouverture 100 µm (FE) et 200 µm (FS).

TABLEAU II

	Caractéristiques	Réseau 1	Réseau 2	Réseau 3
théoriques ou de construction	ouverture angulaire (mrd^2) ordre 0	30(h)×12(v)	30(h)×12(v)	30(h)×12(v)
	au blaze	19(h)× 6(v)	19(h)× 6(v)	19(h)× 6(v)
	surface éclairée (mm^2)	100×10	100×10	100×10
	nombre de trait/mm	2400	1200	600
	domaine (Å)	125-300	250-600	500-1200
	blaze (Å)	200	400	800
	dispersion (Å/mm)	0,9	1,8	3,6
	résolution (FE=100µm, FS=200µm)	0,1	0,2	0,4
expérimentales	$k = \lambda/\lambda_{aff}$	0,996	0,9955	
	domaine (Å)	125-335	220-640 (830)	Nous n'avons pas utilisé ce réseau à cause des ordres supérieurs trop importants et de la résolution insuffisante
	blaze (Å)	175	380	
	nombre de photons au blaze (ACO : 100 mA, $\Delta\lambda$ = 1 Å)	10^{12}	7×10^{11}	
	résolution * (Å)			
	FE = 100 µm FS = 200 µm D_i = 6 D_e = 6	0,12		
	FE = 1000 µm FS = 300 µm D_i = 2,6 D_e = 2,2		0,6	
	FE = 1000 µm FS = 300 µm D_i = 2,5 D_e = 2,5		0,8	
	FE = 1000 µm FS = 1500 µm D_i = 6 D_e = 6	1,2	2,4	

* Pour améliorer la résolution on peut jouer sur les fentes d'entrée (FE) ou de sortie (FS) ainsi que sur des diaphragmes qui masquent une partie du faisceau ; les positions sont repérées par D_i et D_e et (2,2) correspond à un masque complet et (6,6) à un masque nul.

De même que pour l'étalonnage en longueur d'onde, la détermination de la résolution peut se faire à l'aide de la mesure de sections efficaces, riches en profils de largeur inférieure à la largeur instrumentale. De telles mesures sont détaillées dans le paragraphe VI.

Nous rassemblons tous les résultats dans le tableau II.

3. Conclusion

Au début de ce paragraphe III, nous avons énoncé un certain nombre d'objectifs ; le but de cette conclusion est de tirer un bilan résultant de la confrontation des objectifs et des performances pratiques.

En ce qui concerne le domaine spectral prévu (15-100 eV), il n'est que partiellement couvert : comme le montre la figure n°11, l'intensité dans la région 45 eV ± 5 eV (240-320 Å) reste faible. Pour palier à cet inconvénient nous avons décidé de commander un autre réseau de 1800 traits/mm qui devrait bien couvrir cette région.

L'intensité du flux lumineux est conforme à nos prévisions et nous avons pu mesurer des sections efficaces partielles inférieures au Mb avec une résolution de 0,8 Å. Cependant, nous n'avons pas travaillé à la résolution ultime du monochromateur car le flux lumineux n'est alors pas assez intense. Un point positif est que, toutes fentes ouvertes (on recueille alors le maximum d'intensité), la résolution demeure assez bonne (1,2 Å réseau 1 2,4 Å réseau 2).

La proportion d'ordres supérieurs (sans doute due au fait d'avoir opté pour un montage en incidence rasante) reste acceptable pour les réseaux 1 et 2, mais rend le réseau 3 peu utilisable : de plus, pour ce dernier, la présence d'ordres supérieurs élevés (2, 3, 4, 5) se traduit par une

très nette diminution de l'intensité en ordre 1 par rapport à celle escomptée.

La fiabilité de l'instrument est aussi un point positif important. En effet, la reproductibilité du positionnement en longueur d'onde s'est toujours avérée satisfaisante.

IV. CHAMBRE D'EXPERIENCE - ANALYSEURS

La disposition des analyseurs dans l'enceinte expérimentale a été conçue en vue de maximaliser la transmission des analyseurs et de manière à pouvoir effectuer des distributions angulaires. C'est pourquoi la fente d'entrée des analyseurs est parallèle au faisceau de photon incident et les analyseurs sont fixés sur un plateau mobile, perpendiculaire au faisceau.

1. Système de pompage

Il est assuré par une pompe cryogénique fonctionnant avec un circuit fermé d'hélium (compresseur + étage de détente : CTI Cryogenics ; tête froide : Balzers) et pouvant atteindre 15°K. La vitesse de pompage (variant suivant les différentes pressions de vapeur à 15°K des gaz étudiés) varie de 3000 l/s pour H_2O à 80 l/s pour H_2 (grâce à la présence de charbons actifs). Pour les gaz à point de condensation bas (gaz rares par exemple), une pompe turbomoléculaire (270 l/s sur N_2) assure un pompage plus efficace que la pompe cryogénique.

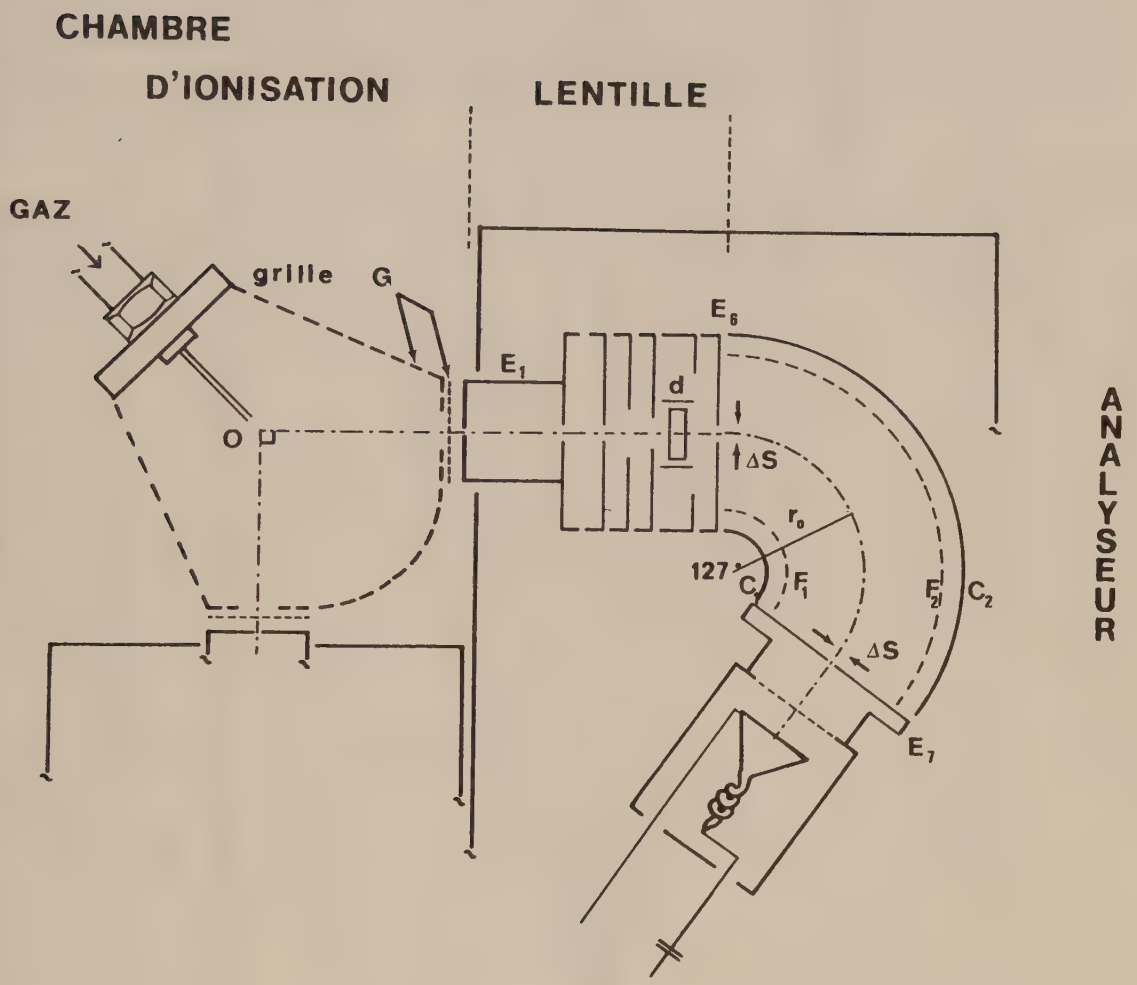


Figure B.13 : Schéma du système de détection.

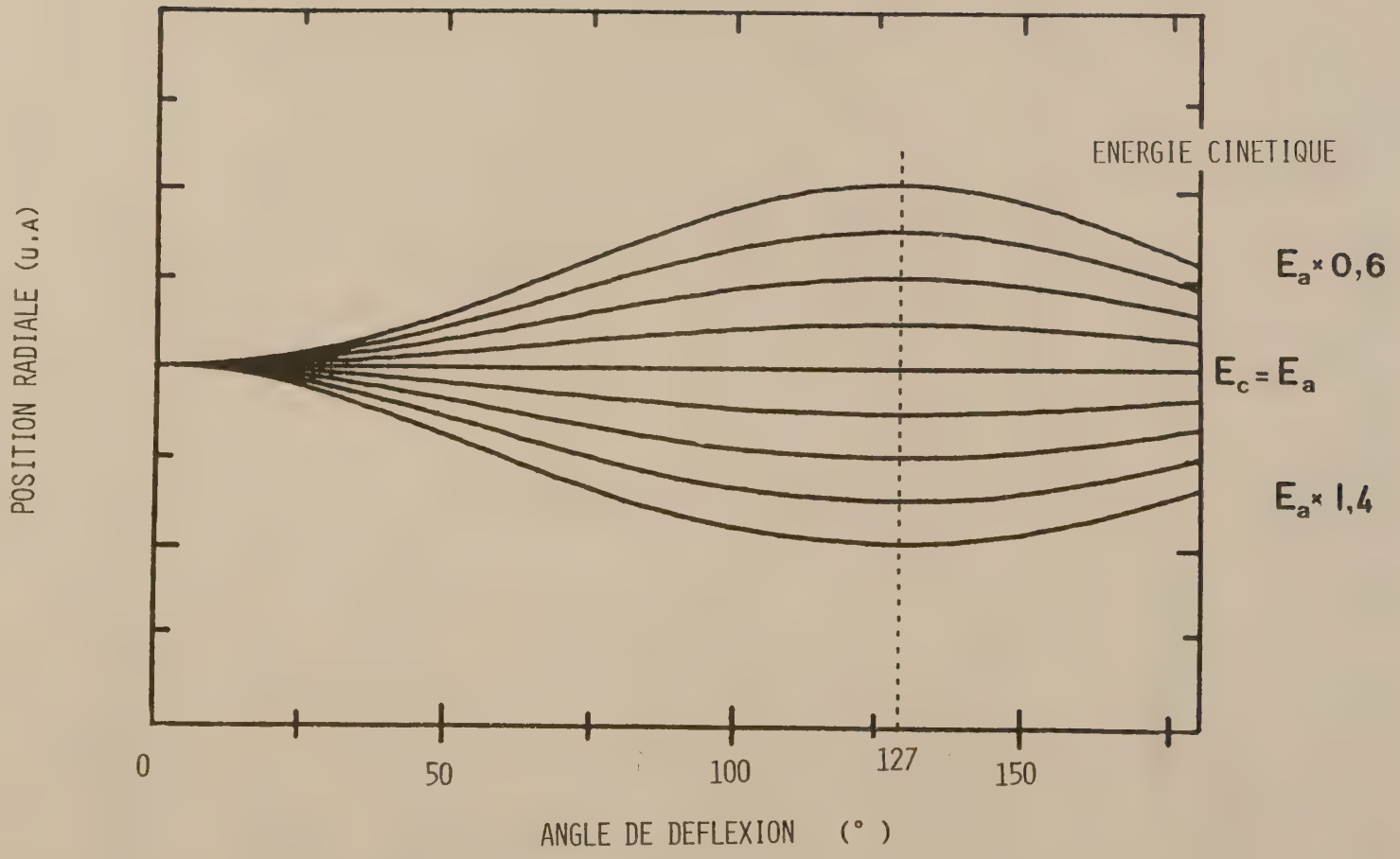


Figure B.14 : Trajectoires illustrant la dispersion en énergie en fonction de l'angle de déflexion.

2. Les analyseurs

Ils ont été conçus et réalisés à Liège par M.J. Hubin et J. Delwiche.

Le système d'analyse en énergie cinétique des photo-électrons est constitué d'une lentille focalisatrice (zoom), d'un analyseur du type condensateur cylindrique, d'un détecteur rapide (channeltron) comme le montre la figure n°13.

. Le rôle du *zoom* est de focaliser l'image du point source O sur la fente d'entrée du condensateur cylindrique. Il est constitué d'électrodes dont on ajuste le potentiel et qui par effet de bord vont focaliser la trajectoire des électrons. Notons que si les électrodes d'entrée E_1 et de sortie E_6 sont à des potentiels différents, le zoom peut jouer le rôle d'accélérateur ou de décélérateur du faisceau d'électrons. Un jeu de plaques déflectrices (d) permet également de déplacer l'image du point O pour l'ajuster au mieux sur la fente d'entrée et optimiser la transmission du système.

. Le faisceau d'électrons entrant par la fente E_6 est dispersé en énergie sur l'électrode E_7 par déflexion électrostatique. La fente dont est munie E_7, permet d'opérer la sélection en énergie. La valeur de 127°, où est placée E_7, est celle où la dispersion est la plus grande comme le montre la figure n°14 (réf. [8]). La d.d.p. entre F_1 et F_2, (V_{21}), détermine un champ radial : $\varepsilon(r) = V_{21} / \left(r \ln \frac{r_2}{r_1} \right)$

$$\varepsilon_\theta = 0$$

La trajectoire centrale ($r = r_0$) correspond à celle d'électrons dont l'énergie cinétique vaut $E_a = e\, V_{21} \left(2 \ln \frac{r_2}{r_1} \right)$ (4) : c'est l'énergie d'analyse. En fait, F_1 et F_2 ne sont pas des électrodes pleines : ce sont des fils espacés de quelques dixièmes de millimètre . La présence de F_1 et F_2 impose le

champ radial $\varepsilon(r)$ mais permet également aux électrons d'énergie très différente de E_a de continuer leur trajectoire sans heurter F_1 ou F_2, mais d'être captés par C_1 ou C_2 ; de sorte que les électrons secondaires qui pourraient alors être créés, restent piégés entre C_1 et F_1 (ou C_2 et F_2) : ce procédé réduit considérablement le bruit de fond et réduit aussi la charge d'espace responsable d'une perte en résolution.
Un autre élément prépondérant dans la réduction du bruit de fond est l'électrode E_7 (figure n°13) qui empêche de capter des électrons n'ayant pas traversé l'analyseur.

Ce système d'analyse de l'énergie cinétique des électrons, constitue un filtre de type "passe-bande", avec une bande passante donnée par :

$$\frac{\Delta E}{E_a} = \frac{\Delta S}{r_o} + \frac{2\alpha^2}{3} + \frac{1}{2}\gamma^2$$

ΔS et r_o sont définis sur la figure n°13. α est l'angle maximum d'éjection d'un électron avec la trajectoire centrale, dans le plan de la figure n°13. γ est le même angle dans le plan perpendiculaire.

Avec notre géométrie, nous avons :

$$r_o = 17 \text{ mm} \; ; \; \Delta S = 1 \text{ mm} \; ;$$

d'où

$$\frac{\Delta E}{E_a} = 6\ \% + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{2\alpha^2}{3} \; .$$

La fente d'entrée du zoom donne des limites pour α et γ :

$$\underline{\alpha} \simeq \text{Arctg } \frac{1}{25} = \underline{2{,}5°}.$$

Le zoom ne focalisant les trajectoires que sur la largeur des fentes et non sur leur hauteur, γ est plutôt déterminé par la hauteur de la fente de sortie de l'analyseur proprement dit (10 mm). D'où $\gamma \simeq \text{Arctg } \frac{10}{90} \simeq 90 \text{ mrad} \simeq 5{,}5°$.

Les termes angulaires sont donc négligeables devant $\frac{\Delta S}{r_o}$; cependant, la taille de la source, négligée dans ces calculs de résolution, est responsable d'une détérioration de la résolution ; la valeur expérimentale de $\frac{\Delta E}{E_a}$ a été mesurée et trouvée supérieure à 6 % : $\frac{\Delta E}{E_a}$ = 7,5 % qui montre le rôle de la dimension de la source (1,5 %).

. Plusieurs modes de fonctionnement sont possibles pour analyser l'énergie cinétique des photoélectrons :

1°) On peut garder les potentiels de G, E_1, E_6, E_7 constants (à la masse électrique) et faire varier $V_{21} = V_{F_2} - V_{F_1}$. Les électrons détectés auront donc l'énergie (variable) E_a (formule (4)). L'inconvénient d'une telle méthode est que la résolution $\Delta E = 0{,}075\ E_a$, ne sera pas constante suivant l'énergie cinétique analysée, c'est-à-dire le long d'un spectre de photoélectron. Ce point est important car nous étudions de grands domaines d'énergie cinétique (par exemple : 1 eV → 20 eV et plus).

2°) On peut, au contraire, garder E_a (c'est-à-dire V_{21}) constante et retarder ou accélérer les électrons à l'entrée de E_6 : c'est le mode que nous avons choisi. On a alors $V_{E_6} = V_{E_7} = 0$; soit V le potentiel de la grille G et E_c l'énergie cinétique d'un photoélectron en O (figure n°13) ; il aura en E_6 une énergie $E = E_c + e\left(V_{E_6} - V\right) = E_c - e\,V$ et ne sera détecté que si $E_a = E_c - e\,V$, c'est-à-dire en exprimant les énergies en électron-volt :

$$\underline{E_c = E_a + V} \qquad (5)$$

On obtient alors un spectre de photoélectron à résolution constante ($\Delta E = 0{,}075\ E_a$) en faisant varier V. Il serait bien sûr équivalent d'avoir V = 0 et de faire varier $V' = V_{E_6} = V_{E_7}$ (la masse électrique des analyseurs serait flottante).

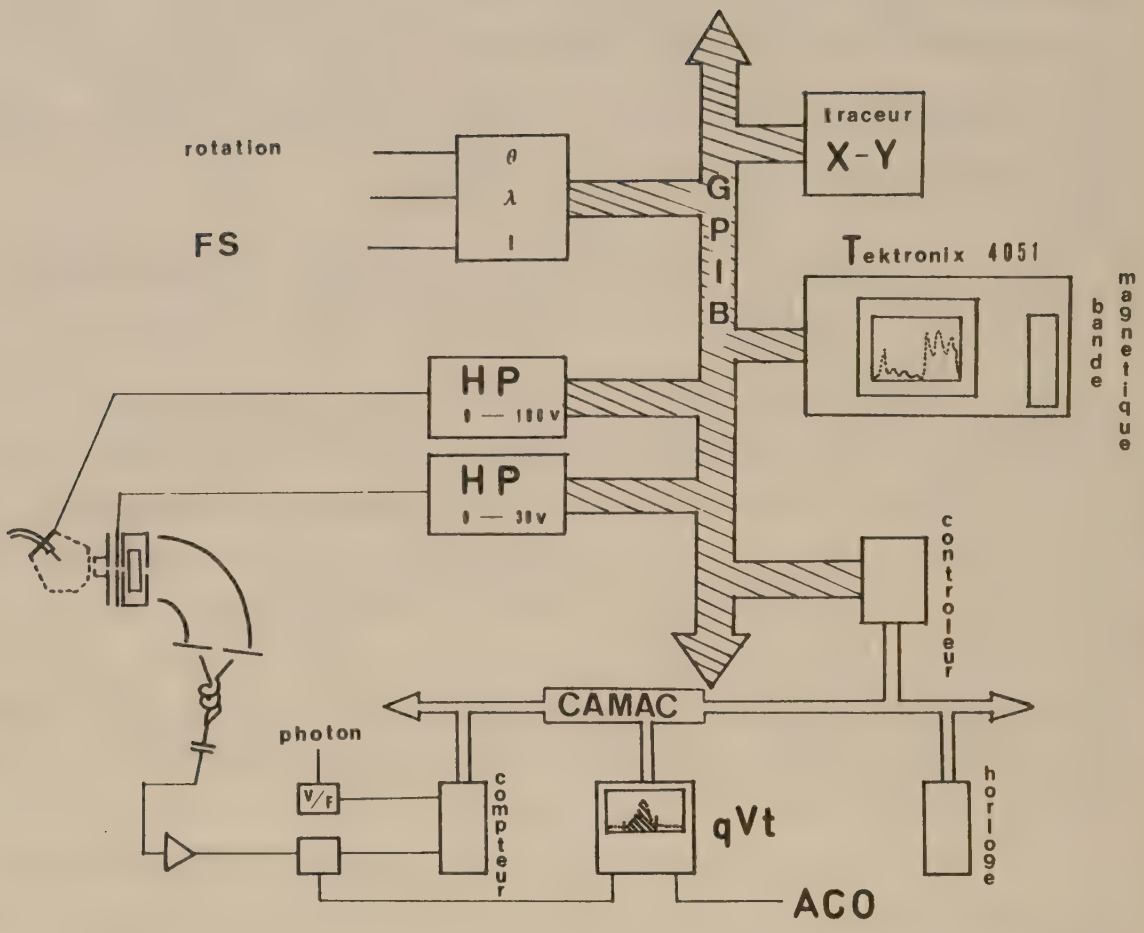


Figure B.15 : Prise des données : elle est commandée par un microordinateur Tektronix 4051 qui gère l'ensemble de l'expérience.

On peut retarder (ou accélérer) les électrons entre G et E, ou de manière plus progressive, entre G et E_6 (dans le zoom). La deuxième solution est à retenir lorsque le domaine d'analyse reste faible (0-10 eV) ; on peut alors optimiser les tensions à l'intérieur du zoom pour maximaliser la transmission à chaque valeur du potentiel retardateur. Mais lorsque le domaine augmente, cette optimisation n'est plus possible et la transmission des électrons de grande énergie cinétique ($\geq$ 20 eV) devient catastrophique. Nous avons donc choisi (après essais) de retarder (accélérer) les électrons sur une distance très réduite (entre G et E, $\simeq$ 2 mm), de sorte que la transmission soit acceptable à haute énergie, sans être maximalisée à basse énergie.

. Matériau utilisé : toutes les parties métalliques sont en laiton doré, sauf les fils F_1 et F_2 (voir figure N°13) qui sont en tungstène doré. De plus les électrodes constituant le zoom sont recouvertes d'une solution colloïdale de graphite (solvant = alcool isopropilique, DAG 502) qui diminue la production d'électrons secondaires.

V. LA PRISE DES DONNEES

L'acquisition est commandée par un microordinateur Tektronix 4051, associé à différents périphériques ; la figure n°15 montre l'agencement de l'ensemble, à savoir :

- 2 alimentations programmables Hewlett-Packard (0-100 V et 0-30 V),

- 1 module de commande du monochromateur,

- 1 contrôleur CAMAC gérant une horloge, une chaîne de comptage, un qVt (c'est-à-dire un convertisseur temps amplitude + un multicanal),

- 1 système de sortie graphique (écran et table traçante),

- 1 système d'enregistrement sur cassette.

Cette conception très modulaire et hautement programmable nous a permis de réaliser plusieurs modes de fonctionnement (3) que nous allons détailler.

La chaîne de détection est constituée d'un multiplicateur d'électrons (réf. [9]) verre-céramique à dynode continue (ouverture ϕ = 10 mm ; gain de 10^7 à 3 kV, linéaire jusqu'à 2.10^4 cps/s). Le signal, pris à travers une capacité, est alors amplifié (× 10) puis discriminé et mis en forme pour incrémenter un compteur. Ce compteur est lu au bout d'un temps programmable.

1. Mode de fonctionnement "S.P.E." : spectre de photoélectron

Considérons le bilan d'énergie de l'arrachement d'un électron d'énergie de liaison E_j par un photon d'énergie $h\nu$. La formule (5) montre alors que pour un potentiel V sur la grille G (voir figure n°13), seuls les électrons d'énergie de liaison E_j sont détectés si l'on impose :

$$V = \overbrace{h\nu - E_j}^{E_c} - E_a \qquad (6)$$

Pour une énergie de photon $h\nu$ fixée, en balayant V de $-E_a$ à $h\nu - I^+ - E_a$ (où I^+ est le potentiel d'ionisation de la cible gazeuse), on décrit tous les états ioniques d'énergie inférieure à $h\nu$.

La figure n°16 montre un tel spectre obtenu dans CO avec $h\nu$ = 17,10 eV et E_a = 2 eV.

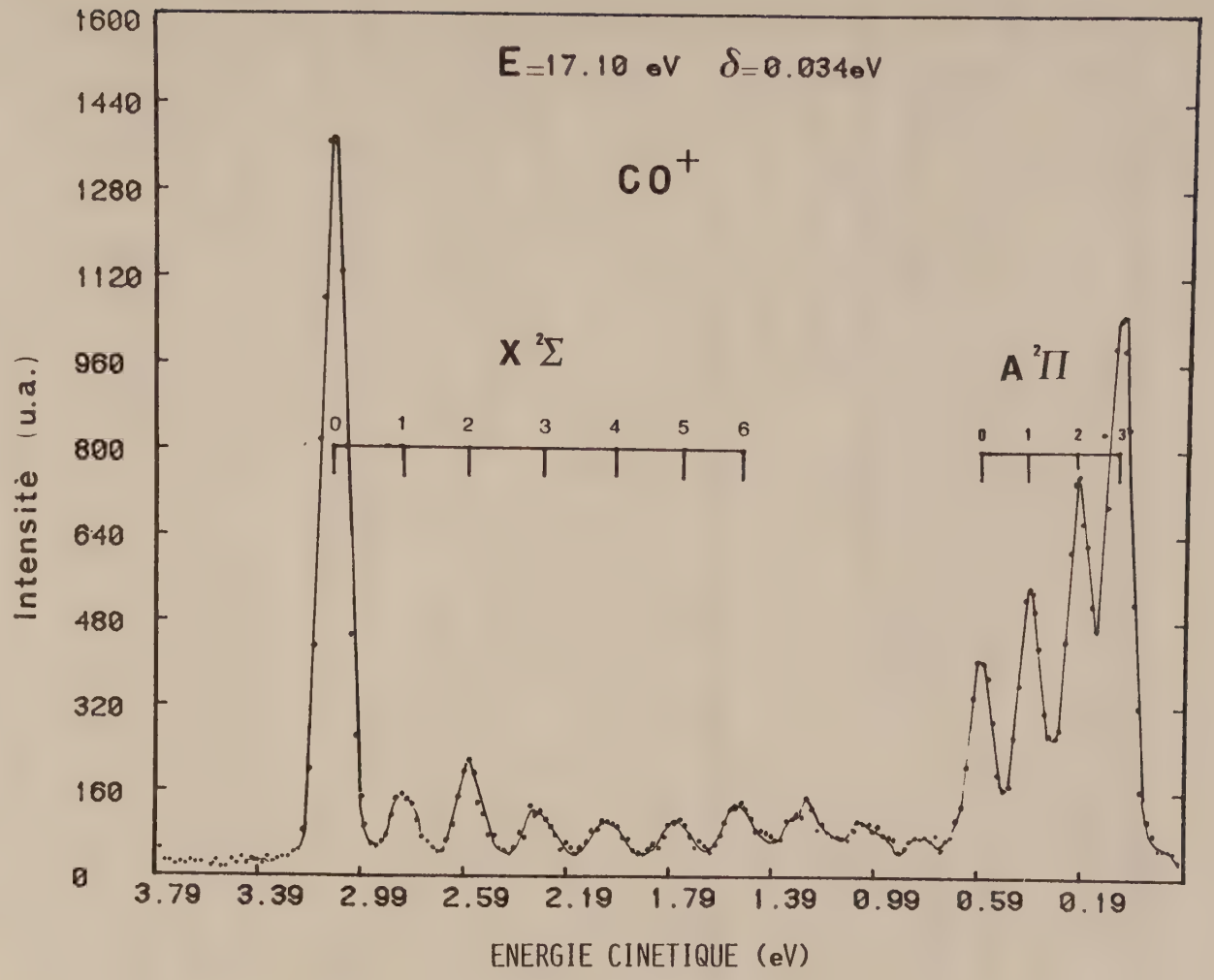


Figure B.16 : S.P.E. obtenu dans CO : la transmission de l'analyseur est élevée près du seuil.

Signalons enfin que, le balayage de V étant commandé par le microordinateur, il y a possibilité de sauter des régions sans intérêt (absence d'états ioniques), et d'avoir un pas de balayage et un temps d'accumulation différents suivant chaque région.

2. Mode de fonctionnement "C.I.S." (constant ionic state)

Le mode SPE permet de déterminer les énergies de liaison des électrons de la molécule donc de réaliser la spectroscopie des niveaux d'énergie. Le mode CIS permet de suivre l'évolution des états déterminés par le mode SPE, c'est-à-dire de déterminer la variation des sections efficaces partielles lorsque varie l'énergie des photons. Le principe en est simple : on balaye simultanément $h\nu$ et V (cf. formule (6)) de sorte que les électrons détectés correspondent toujours au même état ionique j. En d'autres termes, à chaque pas du balayage on incrémente $h\nu$ de ΔE et V de $-\Delta E$.

Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude de profils étroits dans les courbes de sections efficaces partielles comme en produit l'autoionisation. Elle permet en effet de déterminer précisément les paramètres décrivant le profil (énergie de la résonance, indice de profil, etc...).

De plus, en programmant pour chaque point du spectre une suite de potentiel V_i correspondant à différents états ioniques, il est possible de déterminer presque simultanément, les sections efficaces partielles de plusieurs états ioniques.

La dénomination C.I.S. provient de Lapeyre et al. (réf. [10]) qui ont utilisé cette méthode en physique des solides pour mettre en évidence des effets dus à l'état initial formé en photoémission (Constant Initial State energy

spectra). Plummer et al. (Réf. [11]) ont repris cette méthode en 1977 en physique moléculaire (Constant Ionic State energy spectra) mais avec une résolution insuffisante pour résoudre les niveaux de vibrations des molécules diatomiques et sans corriger les courbes obtenues des effets de transmission de l'analyseur.

Signalons enfin que les courbes CIS obtenues sont très proches de courbes de sections efficaces partielles : il suffit de les corriger pour la transmission de l'analyseur, le flux incident de photon, la pression relative régnant dans le volume d'interaction et d'avoir placé l'analyseur à l'angle pseudo magique, éliminant ainsi les effets d'anisotropie dans l'éjection du photoélectron (voir plus loin).

3. Mode de fonctionnement "distribution angulaire"

Nous avons vu (cf. A.III) que l'éjection d'un photoélectron, après ionisation d'une molécule (ou d'un atome) d'orientation aléatoire (jet effusif), est caractérisée par un paramètre β (paramètre d'anisotropie), la section efficace différentielle prenant la forme suivante :

$$\sigma_i^d = \frac{\sigma_i}{4\pi}\left(1 + \beta P_2(\cos\theta)\right) \quad \text{où } P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

Si maintenant on considère le cas d'une lumière partiellement polarisée (réf. [12]), (degré de polarisation P), et si l'on tient compte de l'ouverture du détecteur (dans notre cas la largeur des fentes peut être négligée mais peut être pas leur hauteur), on obtient la formule finale donnant le nombre de coups détectés (le calcul est fait en annexe B.1) :

$$N(\theta) \propto 1 + \beta \frac{(3b - 2 + 3Pb\cos^2\theta)}{4} \qquad (7)$$

θ mesure l'angle d'éjection par rapport à l'axe de l'ellipse de polarisation de la lumière incidente ; b est relié à l'ou-

verture (hauteur des fentes) de l'analyseur. Pour notre géométrie, on trouve $b = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\sin^2 \gamma}{2\gamma}\right) \simeq 0{,}98$. On constate donc que le fait de travailler avec un analyseur à fente verticale (et non pas circulaire) ne détériore pas trop (quelques %) le contraste des courbes de distributions angulaires, c'est-à-dire ne diminue pas trop le rapport $\frac{N_{max}}{N_{min}}$ du nombre de coups au maximum ($\theta = 0°$) au nombre de coups au minimum ($\theta = 90°$).

Dans le mode "distribution angulaire", nous fixons donc $h\nu$ et V et nous mesurons la variation du signal recueilli quand θ varie.

La formule (7) montre que deux mesures à $\theta = 0°$ et $\theta = 90°$ suffisent à déterminer β, si l'on connaît P et b comme nous l'avons vu en A.III. Cependant, ce genre de mesure, comme nous l'avons signalé, est moins précis ; de plus, une détermination sur 180° permet de détecter d'une part un éventuel mauvais alignement (courbe non périodique), d'autre part une rotation de l'ellipse de polarisation qui se traduit par un décalage du maximum de la distribution.

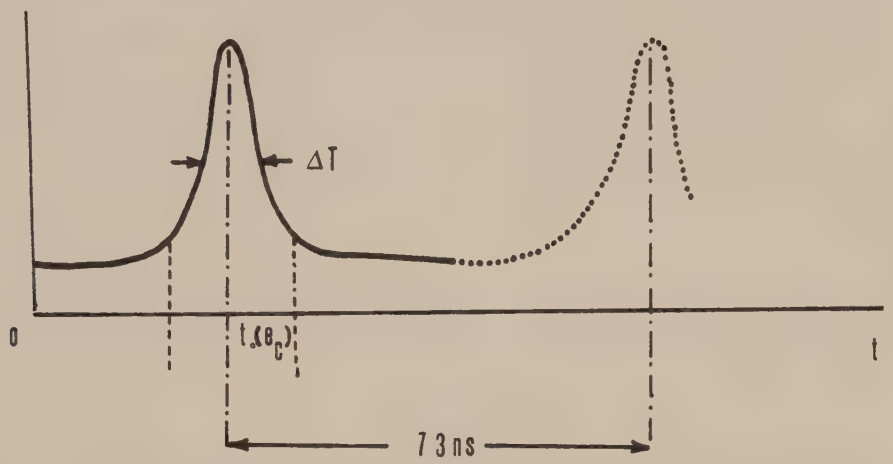
4. Réduction du bruit de fond par coïncidence temporelle

Les photoélectrons atteignant le channeltron sont "filtrés" en énergie cinétique par l'analyseur cylindrique. Il est encore possible d'opérer sur eux une autre sélection. En effet, le rayonnement incident à une structure pulsée (période 73 ns, largeur de l'impulsion 1,2 ns) et les photoélectrons éjectés lors d'une ionisation, présentent la même structure pulsée. Au niveau du signal détecté (après le channeltron, et le préamplificateur) cette structure pulsée sera perturbée à cause :

- d'une part du temps de réponse du détecteur (qui introduit un élargissement temporel $\Delta T \simeq 5$ ns),

- d'autre part des temps de vol différents des électrons suivant leur énergie cinétique (temps mis pour migrer jusqu'au détecteur).

Ainsi la mesure du temps entre un pulse ACO et la détection d'un évènement donnera un pic de largeur ΔT, pointé au temps t_o (correspondant à l'énergie E_c des électrons détectés) surmontant un fond continu d'évènements non corrélés au pulse ACO :



qu'on rejette tout évènement arrivant en dehors du temps $t = t_o \pm \Delta T$), on ne garde que les évènements corrélés au pulse ACO (les autres électrons proviennent pour la plupart d'électrons énergétiques qui, rencontrant une paroie dans l'analyseur, donnent naissance à des électrons secondaires).

Opérer une telle discrimination temporelle lorsque l'on effectue un spectre de type "SPE" ou "CIS" est délicat car dans ce cas l'énergie cinétique des électrons analysés varient tout au long du spectre, donc $t_o(E_c)$ varie aussi (et fortement puisque un électron d'énergie nulle mettra un temps infini pour atteindre le détecteur) : il faut opérer une discrimination temporelle programmée. Nous avons résolu ce problème de la manière suivante :

Pendant chaque pas du spectre (c'est-à-dire pour E_c fixée), le signal délivré par le détecteur est analysé temporellement à l'aide d'un analyseur multicanal (qVt Lecroy) et incrémente le canal correspondant à son temps d'arrivée.

A la fin du temps d'accumulation, le miniordinateur lit le contenu des mémoires correspondant au temps $t_o(E_c) - \Delta t < t < t_o(E_c) + \Delta t$ (la fonction $t_o(E_c)$ a été étalonnée pour chaque énergie d'analyse et est représentée figure n°18). Pendant l'accumulation du pas suivant, l'ordinateur opère certaines conversions et effectue l'intégrale du contenu des mémoires avant de stocker l'information en mémoire vive. A noter que le temps "perdu" par cette opération est le temps de lecture du multicanal, mais que ce temps est réduit à cause du nombre restreint de canaux à lire ($\simeq$ 80) et grâce à l'interface CAMAC et au mode de lecture "rapide" utilisé. Ce temps est de l'ordre de 300 ms qui reste faible devant le temps d'accumulation typique (3 à 5 secondes).

La figure n°18 montre l'efficacité du procécé, spécialement à faible énergie ($E_c < 5$ eV) où les électrons "secondaires" sont de plus en plus nombreux. La figure n°18.a est un SPE établi dans l'hélium avec $h\nu = 67{,}4$ eV montrant un pic dû à l'état $He^+(1s)$ et l'autre pic $He^+(2s,2p)$ non discriminé (b) et discriminé (c). Le procédé de discrimination temporelle est évidemment très utile lorsque les sections efficaces mises en jeu sont faibles (dans le cas de $He^+(1s)$: $\sigma_{(67\ eV)} \simeq 1$ Mb et $He^+(2s,2p) \simeq 0{,}1$ Mb). Dans le cas montré dans la figure 18.b (photoionisation de l'acétylène), la discrimination temporelle s'avère indispensable pour mettre en évidence l'existence de certains états.

VI. ETALONNAGE, RESOLUTION, TRAITEMENT DES DONNEES

1. Etalonnage en longueur d'onde

Réseau 1

Une détermination approchée de k (k =0,995 voir B.III.2.b) nous a permis d'effectuer des spectres "CIS" dans l'hélium. La

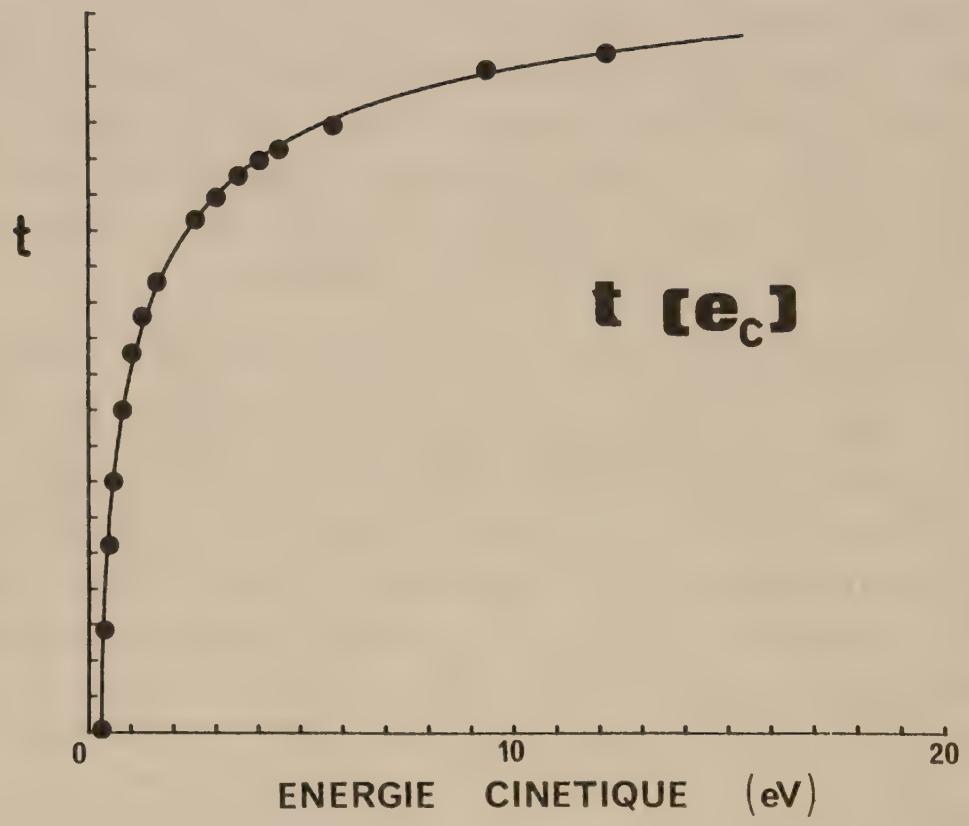
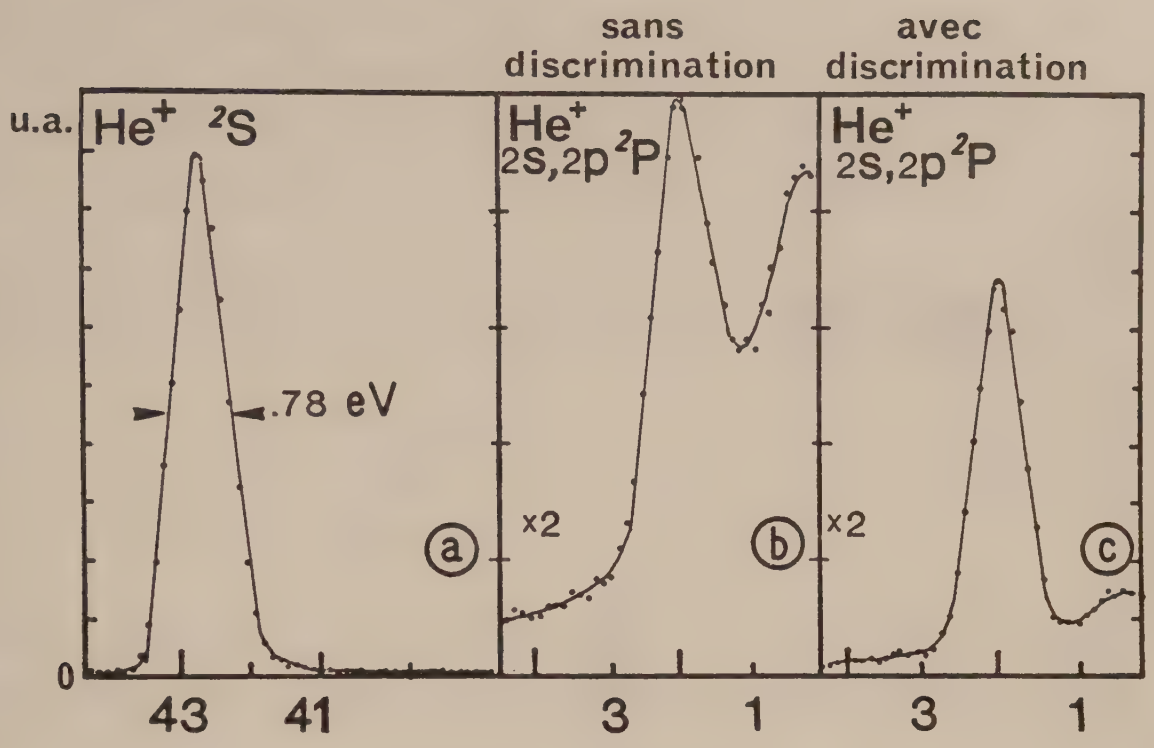


Figure B.17 : Variation avec l'énergie cinétique du temps de vol des photoélectrons (E_a = 2 eV).

18a



18b

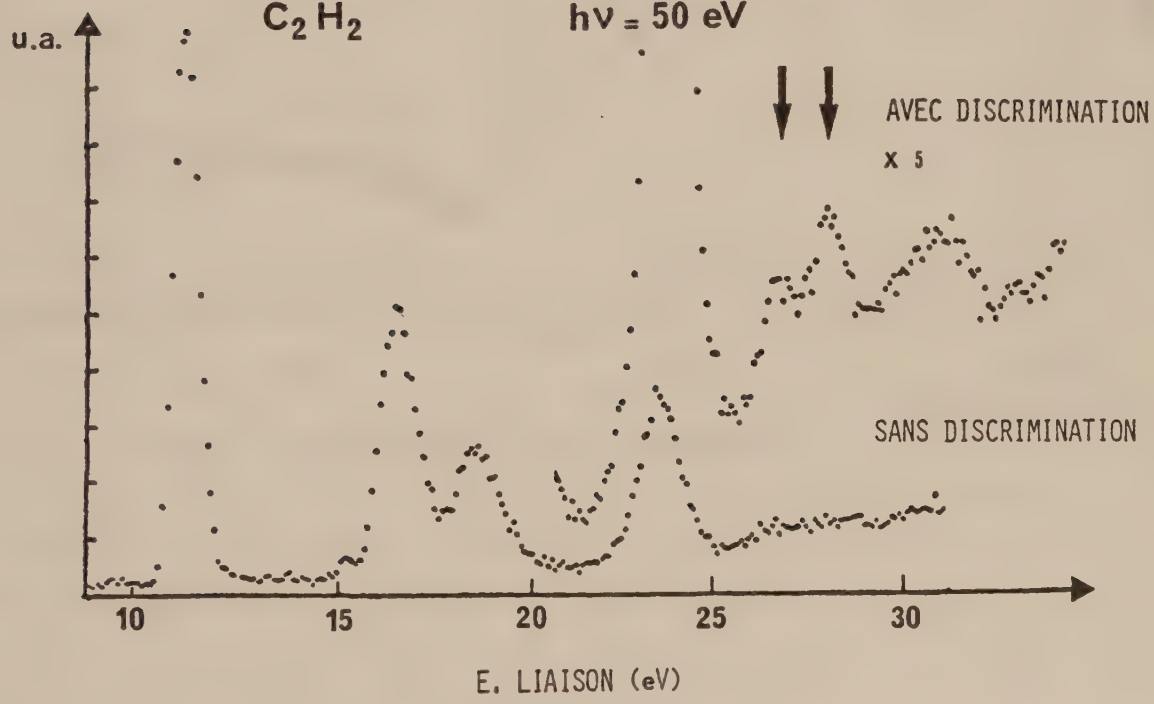


Figure B.18 : Efficacité de la discrimination temporelle :
18.a : S.P.E. obtenu dans He,
18.b : S.P.E. obtenu dans C_2H_2 ; la discrimination temporelle permet la mise en évidence de certains états (flèches).

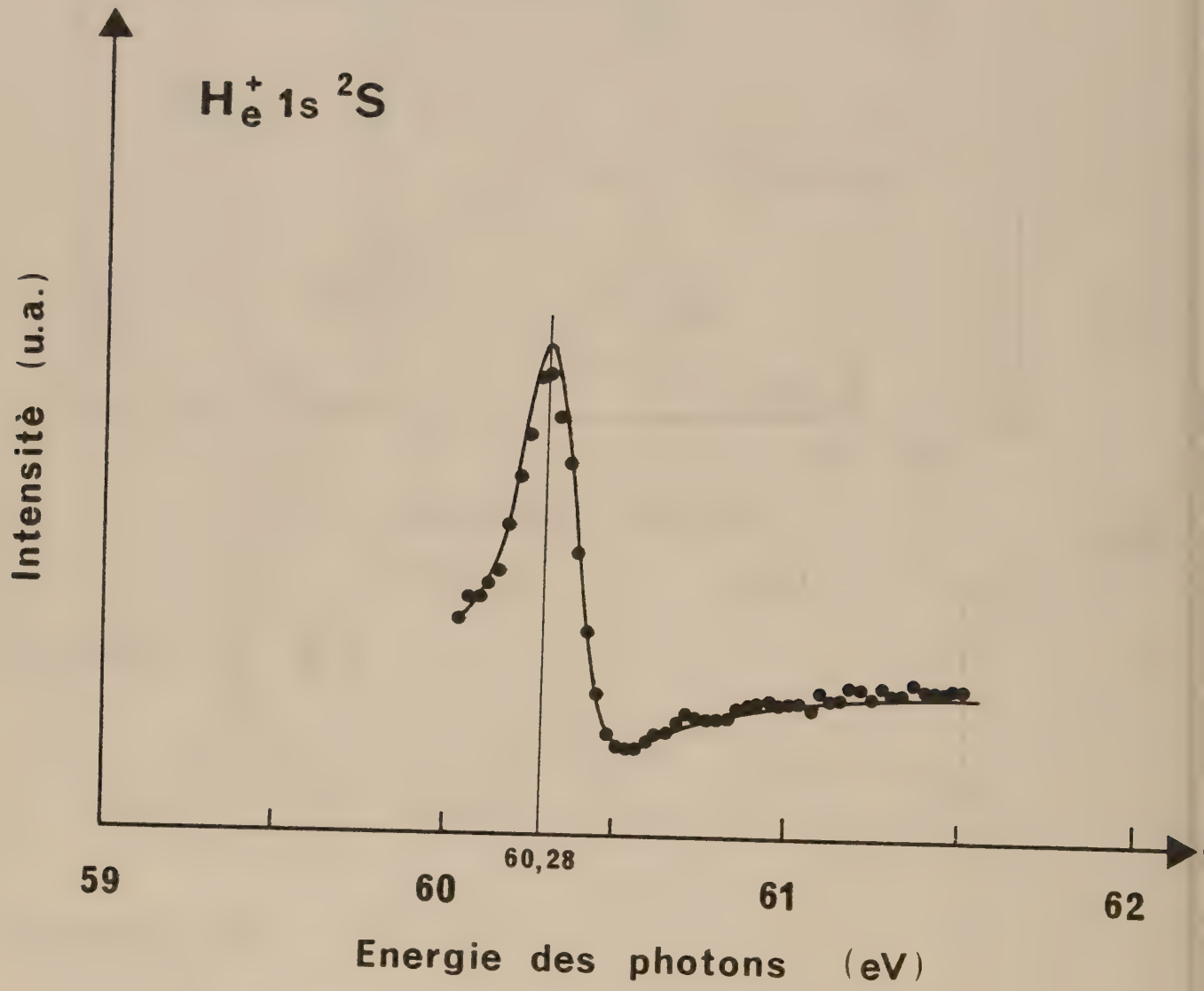


Figure B.19 : Courbe de section efficace d'ionisation de He : l'ajustement par la formule de Fano (traits pleins) permet de caractériser la structure due à l'autoionisation de He 2s2p.

figure n°19 montre la variation de la section efficace ainsi obtenue pour la formation de $He^+(1s)$, dans la région 59-61 eV où se produit l'autoionisation de l'état He(2s,2p) :

$$He(1s^2)+h\nu(\simeq 60{,}1\ eV) \rightarrow He(2s,2p) \rightarrow He^+(1s)+e^-_{E_c}.$$

Cette autoionisation donne naissance à un profil étroit, décrit par les paramètres de Fano suivants (voir C.II) :

$$E_r = 60{,}148\ eV,$$
$$q = -2{,}8,$$
$$\Gamma = 0{,}038\ eV.$$

Ces paramètres ont été déterminés par une expérience d'absorption (réf. [13]). Nous obtenons un bon ajustement de nos résultats avec :

$$\bar{E}_r = 59{,}93\ eV$$
$$q = -2{,}8$$
$$\Gamma = 0{,}038\ eV$$
$$\Delta\lambda = 0{,}6\ \text{Å}$$

où $\Delta\lambda$ représente la résolution à l'excitation de notre expérience.

On en déduit : $k = \frac{59{,}93}{60{,}148} = 0{,}996$; $k = \frac{\bar{E}_r}{E_r} = \frac{59{,}93}{60{,}148} = 0{,}996.$

Pour le réseau 2, la tâche est plus aisée puisque ce réseau est optimisé à plus basse énergie et que l'on peut atteindre beaucoup plus de raies d'autoionisation (spécialement pour $\lambda \geq 500$ Å). Une étude dans CO_2 dans la région d'excitation 700-800 Å a fourni une valeur de k égale à 0,9955 (dans cette région les raies d'autoionisation ont la forme de pics étroits [paramètre de Fano q élevé], et la position du maximum de ces pics est suffisante pour déterminer une bonne calibration par rapport aux mesures effectuées en absorption : inutile

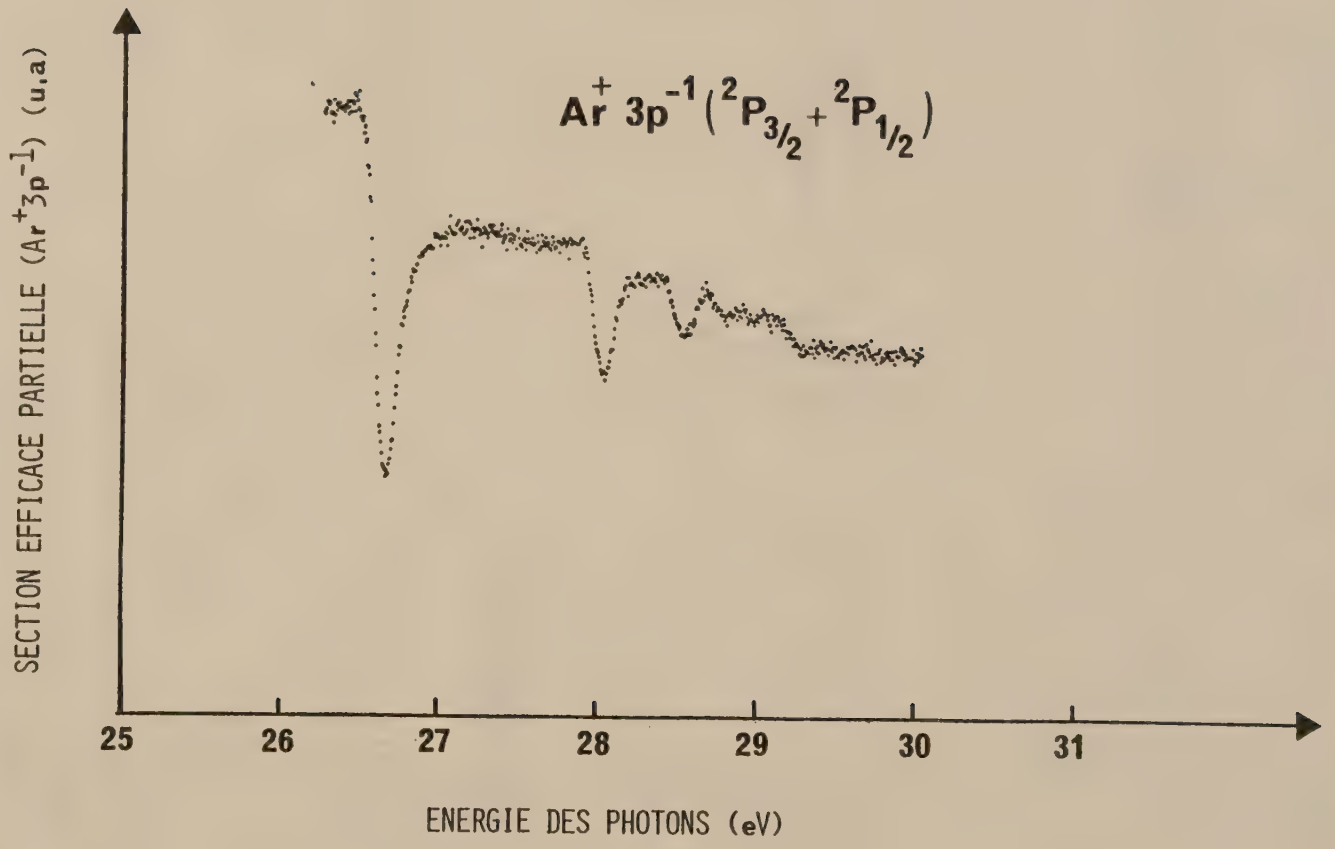


Figure B.20 : Courbe de section efficace d'ionisation de Ar : les structures sont dues à l'autoionisation de Ar $3s3p^6np$.

d'effectuer des ajustements de profils de pic).

Pour confirmer cet étalonnage à plus haute énergie, nous avons observé l'autoionisation des séries de Rydberg dans l'argon, convergeant vers l'état $3s3p^6$ ($3s^{-1}$) :

$$Ar(3s^2 3p^6) + h\nu \begin{cases} \sim 26{,}6 \text{ eV} \\ \sim 28 \text{ eV} \end{cases} \rightarrow Ar\left(3s3p^6 \begin{matrix} 4p \\ 5p \end{matrix}\right) \rightarrow Ar^+(3s^2 3p^5) + e^-_{(E_c)}$$

La section efficace pour la production de $Ar^+(3p^{-1}\ ^2P_{3/2})$ est reproduite dans la figure n°20. L'ajustement de nos données avec la formule de Beutler-Fano

$$\left[\sigma = \sigma_T\left(\rho^2 \frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} + 1 - \rho^2\right)\right]$$

donne :

	n = 4	n = 5
$\overline{E}_r$ (eV)	26,48	27,86
q	-0,35	-0,27
Γ (eV)	-0,1	0,055
ρ^2	0,72	0,55

Cette série observée en absorption (réf. [14]) fournit les paramètres suivants :

	n = 4	n = 5
E_r (eV)	26,614	27,996
$k = \frac{\overline{E}_r}{E_r}$	0,9950	0,9951

Pour la suite nous avons adopté k = 0,9955.

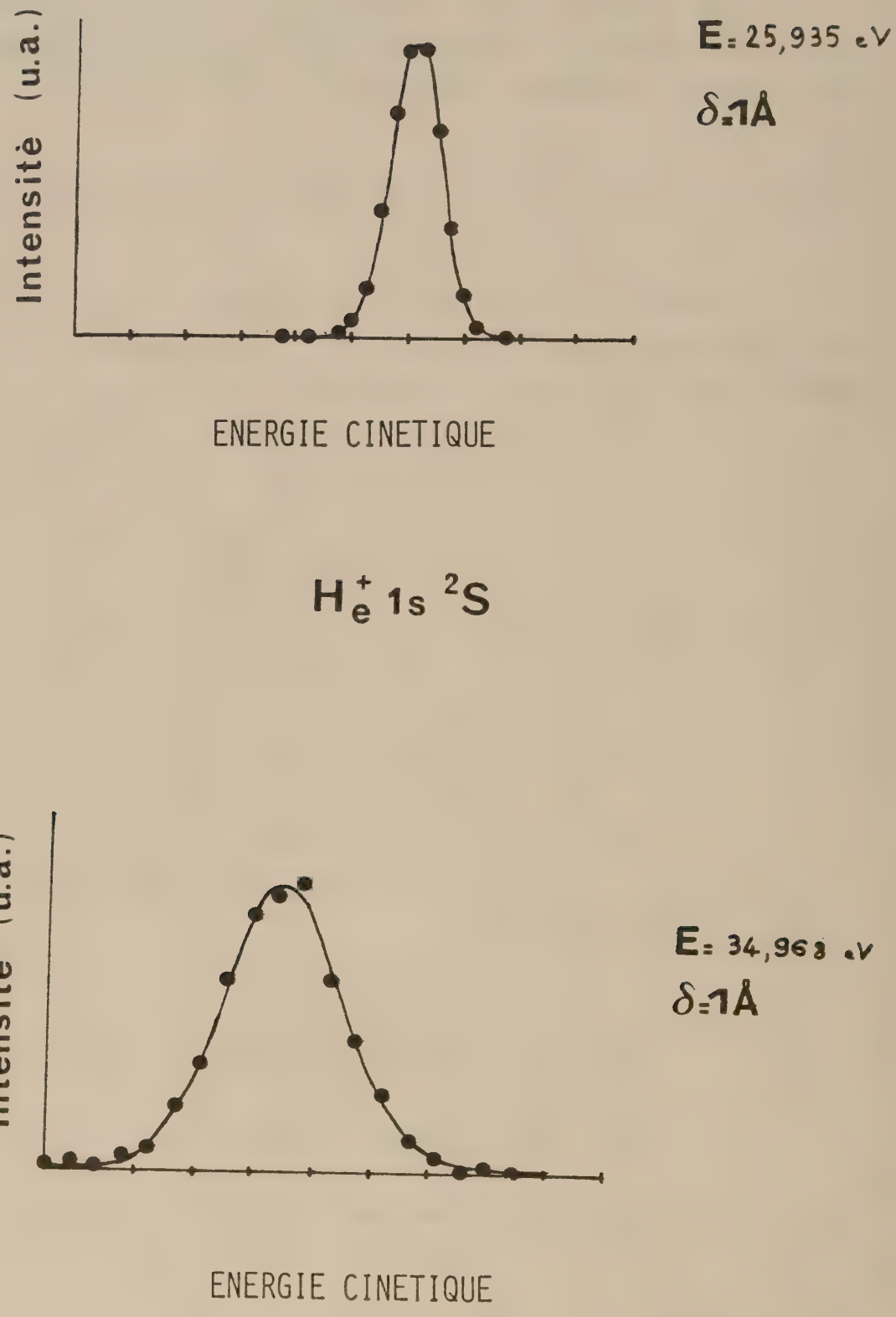


Figure B.21 : S.P.E. obtenus dans He : l'ajustement du pic par une gaussienne (traits pleins) convient parfaitement.

2. Allure des pics, résolution des spectres de photoélectrons, transmission

a) Comme le montre la figure n°21, l'ajustement par une gaussienne des pics de photoélectrons convient parfaitement. Ceci justifie, a posteriori, les deux hypothèses suivantes :

1°) Le monochromateur sélectionne une longueur d'onde λ, à $\Delta\lambda$ près, la courbe de distribution étant une gaussienne centrée en λ et de largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$. Le résultat est transposable en énergie : la distribution est une gaussienne de largeur à mi-hauteur ΔE_λ. De la relation $E = \frac{12398,5}{\lambda}$, nous tirons $\Delta E_\lambda = 12398,5 \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$.

2°) L'analyseur sélectionne une énergie cinétique E_c à ΔE_c près, la courbe de distribution étant une gaussienne centrée en E_c et de largeur à mi-hauteur ΔE_c. Ce point est d'ailleurs discuté dans la référence [15].

La convolution de ces deux gaussiennes est une gaussienne de largeur à mi-hauteur ΔE, avec :

$$\Delta E^2 = \Delta E_\lambda^2 + \Delta E_c^2 \qquad (8)$$

b) Le mode de fonctionnement des analyseurs est tel que ΔE_c ne dépend que de l'énergie d'analyse E_a et non pas de l'énergie cinétique analysée : $\frac{\Delta E_c}{E_a} = \text{cte} = R$.

(8) s'écrit donc : $\Delta E = \left[\Delta\lambda^2 \left(\frac{E}{\lambda}\right)^2 + R^2 E_a^2\right]^{1/2}$ (8')

La résolution globale ΔE intervient dans la détermination des sections efficaces partielles. Comme l'ont montré Woodruf et al. (réf. [15]) c'est de manière générale l'intégrale du pic de photoélectron qui est proportionnelle à la section efficace du processus étudié :

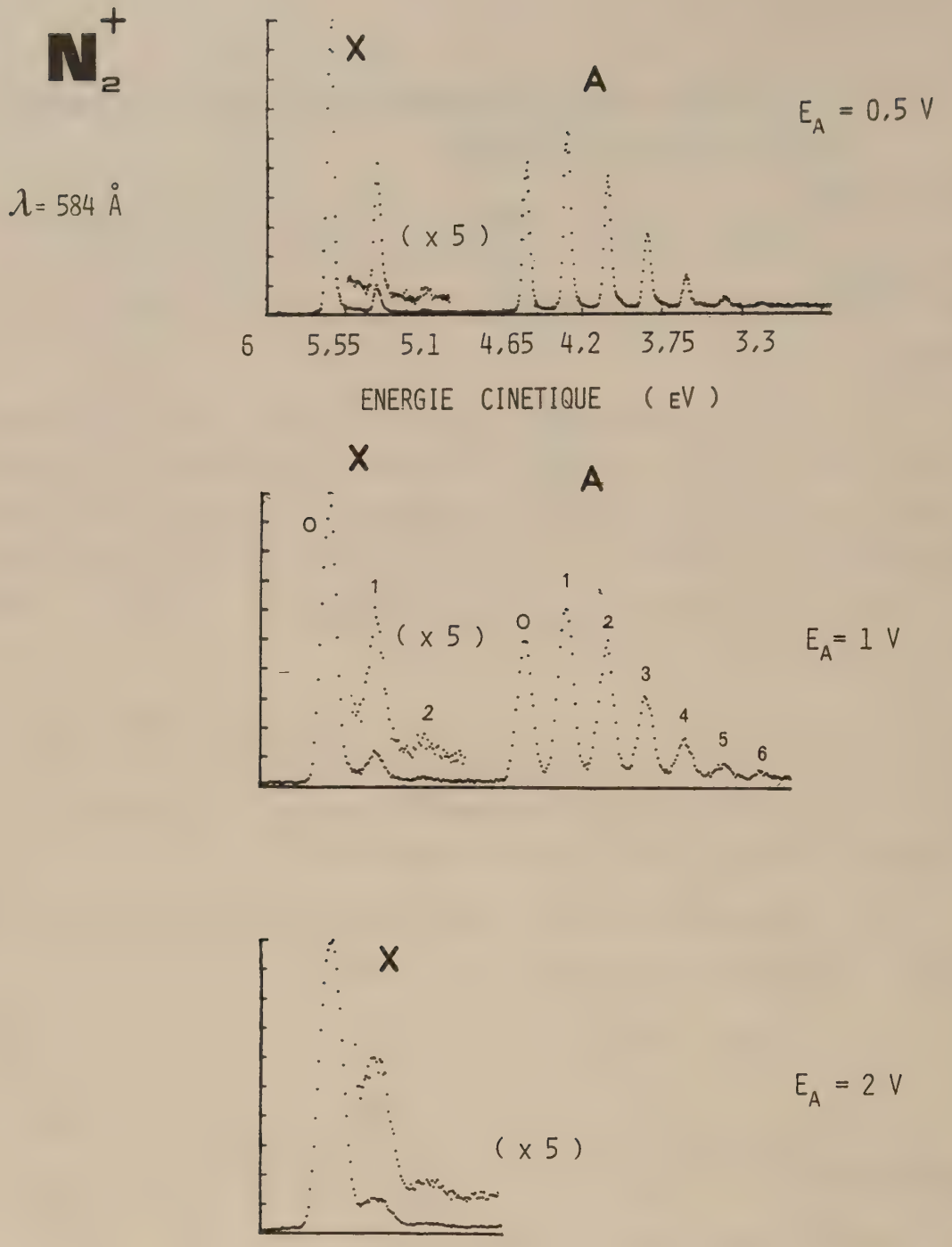


Figure B.22 : S.P.E. obtenus dans l'azote avec la raie He I (584 Å) d'une lampe ; la résolution de l'analyseur déterminée par la largeur à mi-hauteur des pics, dépend de l'énergie d'analyse : $\frac{\Delta E_c}{E_a}$ = 7,5 %.

$$\sigma \propto \int N\, e^{-\left[\frac{E-E_o}{\Delta E/2}\right]^2} dE = N \frac{\Delta E}{2} \sqrt{\pi}$$

(N représente le maximum du pic).

Soit $\sigma \propto N \Delta E$ (9)

En effectuant des S.P.E. où la source d'excitation n'était pas le rayonnement synchrotron mais la raie HeI (584 Å) d'une lampe à hélium, nous avons pu déterminer la valeur de $R = \frac{\Delta E_c}{E_a}$. En effet, pour de tels spectres $\Delta E_\lambda \leq 5$ meV et devient parfaitement négligeable dans (7) : la mesure de la largeur des pics donne directement ΔE.

Les figures n°22 et 23 montrent des spectres établis dans l'azote et dans l'oxygène, à différentes énergies d'analyse. De l'étude de ces spectres nous avons vérifié la linéarité de $\Delta E_c = R\, E_a$ avec $\boxed{R = 7{,}5\ \%}$, jusqu'à $E_a = 0{,}5$ V. Pour des énergies d'analyse plus faibles, ΔE_c reste constant : le blindage magnétique devient peut être insuffisant pour des énergies d'analyse aussi faibles. De plus, les problèmes de stabilisation en tension des différentes alimentations entrent en jeu. Ainsi la résolution expérimentale ultime des analyseurs est de *35 meV*. Ayant déterminé R, il est alors facile (à l'aide de (8')) de déterminer la résolution du monochromateur, c'est-à-dire $\Delta\lambda$ pour un jeu de fentes d'entrée et de sortie donné.

Ces tests de résolution ont été effectués dans l'argon ionisé par le rayonnement synchrotron à 25 eV, laissant l'ion dans l'état $^2P_{3/2}$ ou $^2P_{1/2}$ ($\Delta E \simeq 180$ meV), (figure n°24) mais également sur chaque spectre précédent l'étude d'une section efficace. De même l'ajustement des profils d'autoionisation (figures n°19 et 20) permet de déterminer la résolution du monochromateur à l'endroit des résonances. Les résultats de résolution sont consignés dans le tableau II (voir III.2.b).

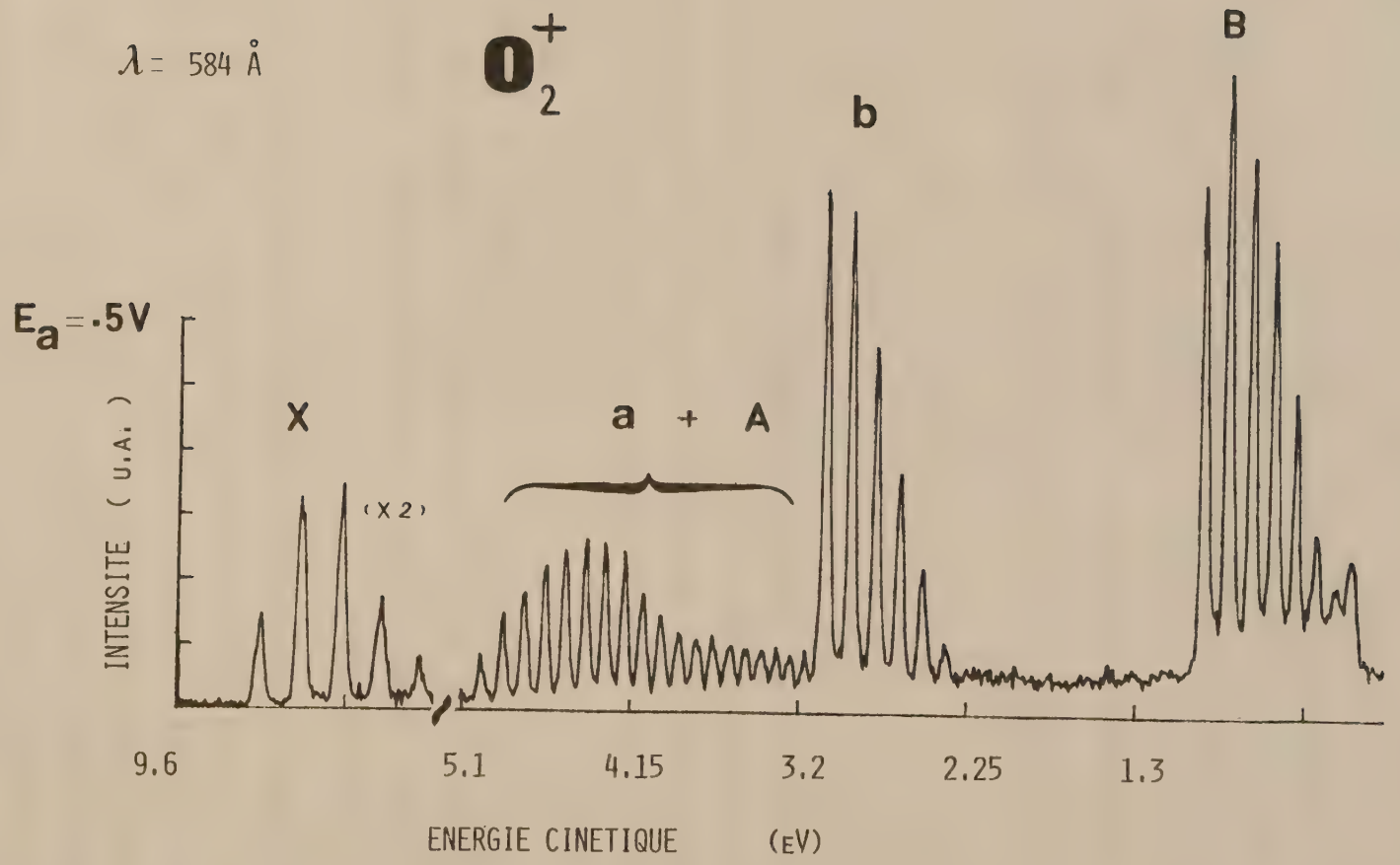


Figure B.23 : S.P.E. obtenu dans l'oxygène ; idem figure n°22.

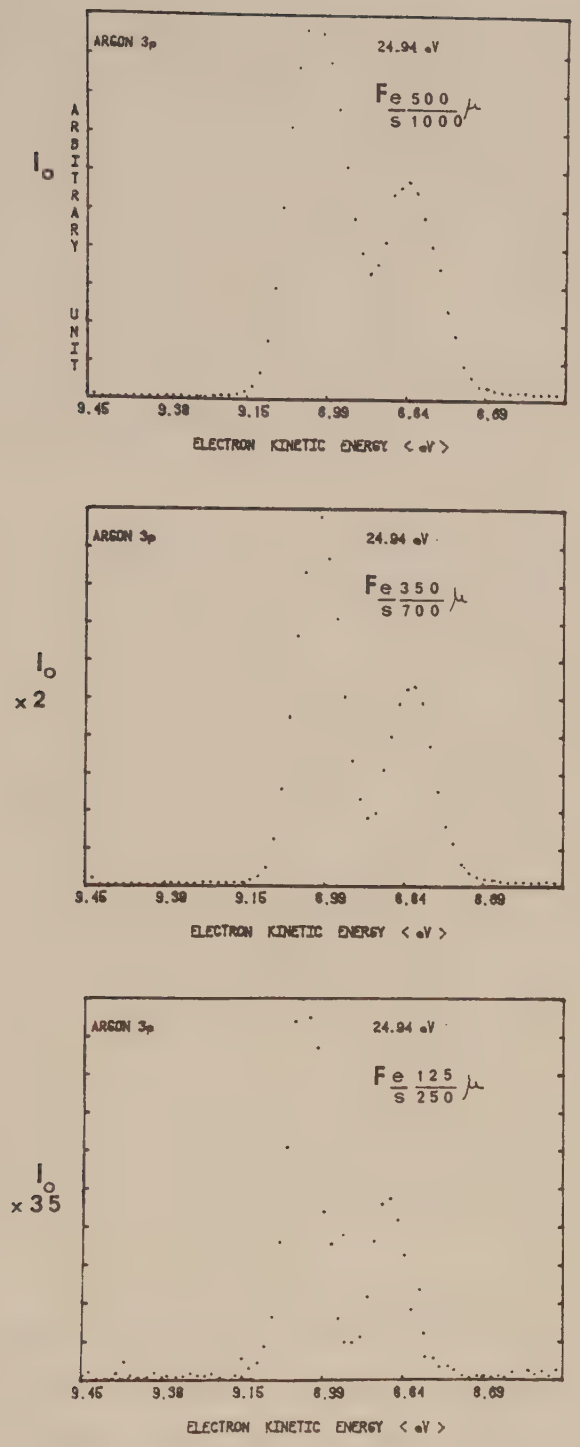


Figure B.24 : S.P.E. obtenus dans l'argon avec E_a = 1 eV ; les deux composantes spin-orbite $Ar^{+2}P_{3/2}$ + $^2P_{1/2}$ sont plus ou moins bien résolues suivant l'ouverture des fentes du monochromateur.

c) Détermination de la transmission des analyseurs.
Dans le but d'établir des variations des sections efficaces partielles relatives (c'est-à-dire nécessitant une normalisation en un seul point) et des rapports de branchement entre différentes voies de sortie ioniques, il est nécessaire de connaître la variation de la transmission de notre appareil avec l'énergie cinétique. Nous allons tout d'abord indiquer l'expression du nombre de coups détectés par l'analyseur, au maximum d'un pic, en fonction de différents paramètres connus ou inconnus.

D'après (9) le maximum N(E) du nombre de coups détectés pendant un temps T à une énergie de photon $E = h\nu$, pour former des électrons d'énergie cinétique E_c, avec une section efficace $\sigma_i(E)$, est proportionnel à $\frac{\sigma_i^c(E)}{\Delta E}$. L'absorption du flux lumineux incident restant faible, on peut donc écrire $N(E) \propto \frac{\sigma_i(E)}{\Delta E} \times I_1 \times n_v \times T$,

- I_1 est le flux de photons (en 1er ordre) entrant dans la source ; il peut s'écrire $I_1 = J \times \phi_1(E)$, où J représente le courant stocké dans la machine (ACO),

$\phi_1(E)$ est le nombre de photon d'ordre 1 entrant dans la source, rapporté à un courant de 100 mA dans ACO : il ne contient que des paramètres identiques d'une expérience à l'autre (réponse du monochromateur, volume d'interaction, ...),

n_v, nombre de particules dans la source, est relié à P, pression régnant dans l'enceinte. Cependant, comme nous travaillons en régime dynamique (jet effusif de gaz), il existe un gradient de pression entre le point de la mesure de P et la pression existant dans le volume d'interaction (distants de $\simeq 20$ cm). Nous avons vérifié expérimentalement que, dans la gamme de pression où nous avons travaillé (quelques 10^{-5} torr), le gradient ne dépendait pas de la pression. On peut donc écrire $n_v \propto P$,

$$\text{donc } N(E) = J\, \phi_1(E)\, \frac{\sigma_i(E)}{\Delta E}\, P\, T\, f(E_c)\, k_\theta\, k'$$

$f(E_c)$ représente la transmission du détecteur pour des électrons d'énergie cinétique E_c. A noter que f dépend de l'énergie d'analyse E_a : $f = f(E_c, E_a)$,

k' est un facteur de normalisation, identique à tous les spectres,

k_θ représente la dépendance angulaire du signal recueilli. D'après (7) (§.V), on a $k_\theta = 1 + \beta \frac{(3b-2+3P\cos 2\theta)}{4}$. A l'angle pseudo magique, annulant la dépendance angulaire $k_\theta = 1$.

En même temps que le signal délivré par les détecteurs d'électrons, nous recueillons le signal délivré par la grille d'or, M(E) pendant le temps T :

$$M(E) = (J\phi_1(E)y(E) + J\phi_2(E)y(2E)qT$$

ϕ_1 et ϕ_2 sont les flux de photons d'ordre 1 ($h\nu = E$) et 2 ($h\nu = 2E$) rentrant dans la source et y le rendement de l'or en incidence normale ; q tient compte de facteurs géométriques (transmission de la grille, etc...).

Soit encore, en introduisant $g(E) = \frac{\phi_2(E)}{\phi_1(E)}$ (cf. §.III)

$$M(E) = qJ\phi_1(E)\Big(y(E)+g(E)y(2E)\Big)T$$

d'où l'on tire finalement :

$$\boxed{h(E) = \frac{N(E)}{M(E)} = k_\theta\, \sigma_i(E)\, \frac{P\, f(E_c)}{\Delta E(y(E)+g(E)y(2E))}\, k} \qquad (10)$$

La formule générale (10) permet de connaître $\sigma_i(E)$, si l'on mesure n(E) et P et si l'on connaît les fonctions f et g.

Nous avons déterminé f et g expérimentalement en étudiant la photoionisation de l'hélium laissant l'ion dans

l'état $He^+(1s)$, car sa section efficace $\sigma_i(E)$ est très bien connue (réf. [16]). Pour ce faire nous avons mesuré $n_1(E)$ dans le domaine 515-260 Å (production de $He^+(1s)$ avec des photons d'ordre 1) et $n_2(E)$ dans le domaine 750-350 Å (production de $He^+(1s)$ avec des photons d'ordre 2) et à l'angle magique ($k_\theta = 1$), avec une énergie d'analyse $E_a = 5$ eV.

La mesure de $n_1(E)$ et $n_2(E)$ permet d'établir le système d'équations suivant (à l'aide de (10)) :

$$\begin{cases} f(E-E_o) = n_1(E)\,\dfrac{y(E)+y(2E)g(E)}{\sigma_i(E)\,k} & \text{(a)} \\[2ex] g(E) = \dfrac{n_2(E)}{n_1(E)}\,\dfrac{\sigma_i(E)f(E-E_o)}{\sigma_i(2E)f(2E-E_o)}\,\dfrac{\Delta E_1}{\Delta E_2} & \text{(b)} \end{cases}$$

$E_o = 24{,}58$ eV est le seuil d'ionisation de He ; ΔE_1 et ΔE_2 sont les résolutions globales en ordres 1 et 2. Nous avons résolu ce système d'équations fonctionnelles (f intervient par $f(E-E_o)$ et $f(2E-E_o)$) par itération. Ceci est justifié par le fait que dans (a), $y \times g$ n'est qu'un terme correctif <10 %.

Le système itératif est le suivant :

$$\begin{cases} f^j(E-E_o) = n_1(E)\,\dfrac{y(E)+y(2E)g^{j-1}(E)}{\sigma_i(E)\,k} \\[2ex] g^j(E) = \dfrac{n_2(E)}{n_1(E)}\,\dfrac{\sigma_i(E)f^{j-1}(E-E_o)}{\sigma_i(2E)f^{j-1}(2E-E_o)}\,\dfrac{\Delta E_2}{\Delta E_1} \end{cases}$$

Six itérations ont été suffisantes pour assurer la convergence de la série.

Le résultat est montré figure n°12 (voir III.2.b) pour la fonction g. Notons que pour des énergies de photon inférieures à 17 eV (c'est la limite inférieure du domaine spectral) l'ordre 2 est supérieur à l'ordre 1 ; ceci est dû au fait que dans ce domaine on est loin du "blaze"(400 Å soit

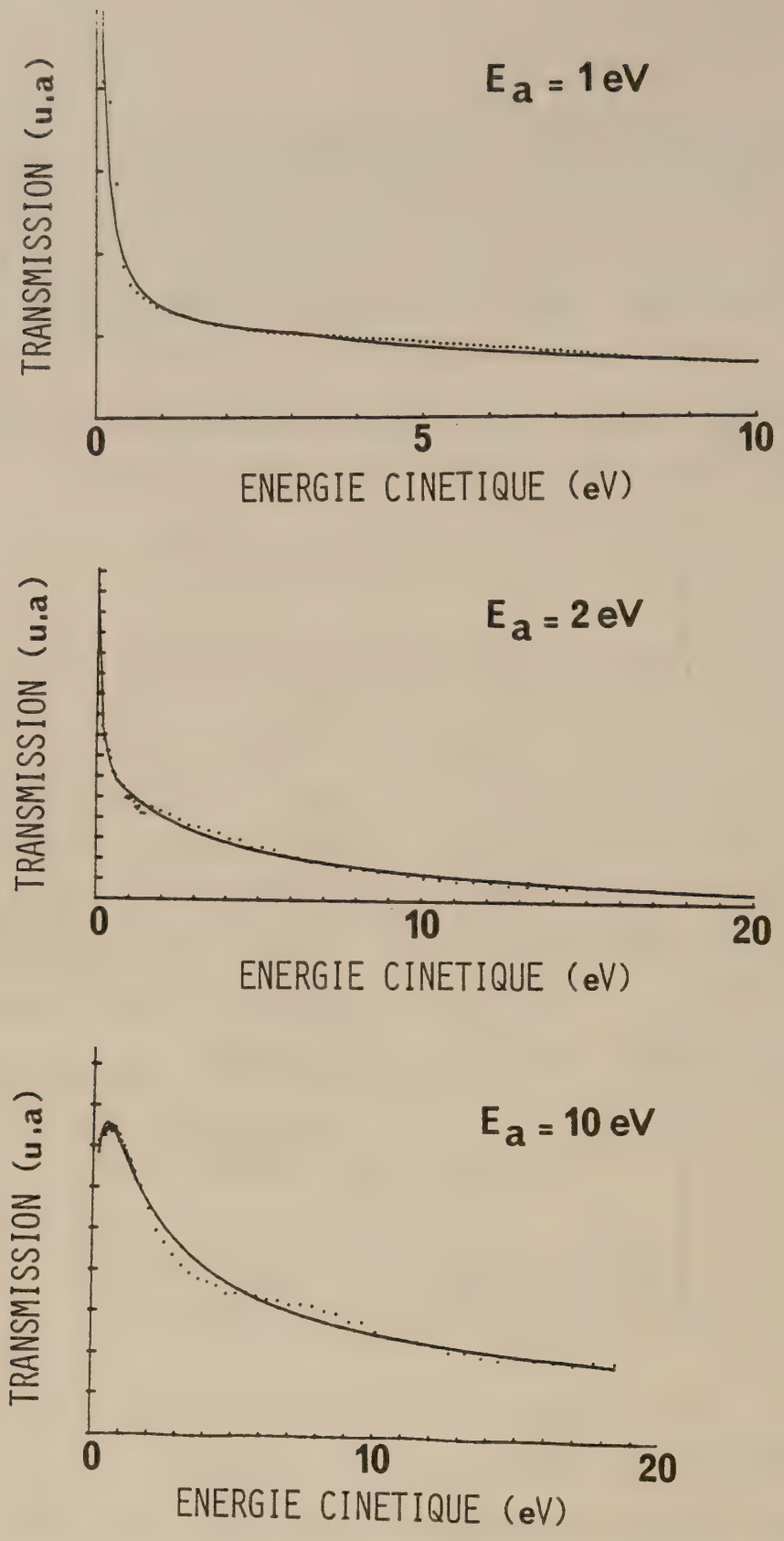


Figure B.25 : Courbes de transmission de l'analyseur pour différentes énergies d'analyse.

30 eV) et que la composition du faisceau entrant (rayonnement continu d'ACO) présente un rapport 1,5 entre $h\nu$ = 15 eV et $h\nu$ = 30 eV. De plus, le fait d'avoir un montage optique en incidence rasante favorise la reflectivité des photons de haute énergie (comparé à un montage à incidence normale).

Connaissant la fonction g, il est alors possible de déterminer la fonction de transmission pour chaque énergie d'analyse E_a, à l'aide de l'équation (a) où g, σ_i sont connues et n_1 est mesuré par la méthode "CIS".

La figure n°25 rassemble les différentes fonctions de transmission $f(E_a,E_c)$ ainsi déterminées pour E_a = 1, 2, 10 eV. Ces fonctions déterminées point par point, ont été ajustées par moindre carré à des formules analytiques du type

(T1+T2/(E+T3)↑T4)*(X<T9)+(T5+T6/(E+T7)↑T8)*(X=>T9)

Le tableau suivant rassemble les différents paramètres:

Tableau II : ajustement des fonctions de transmission

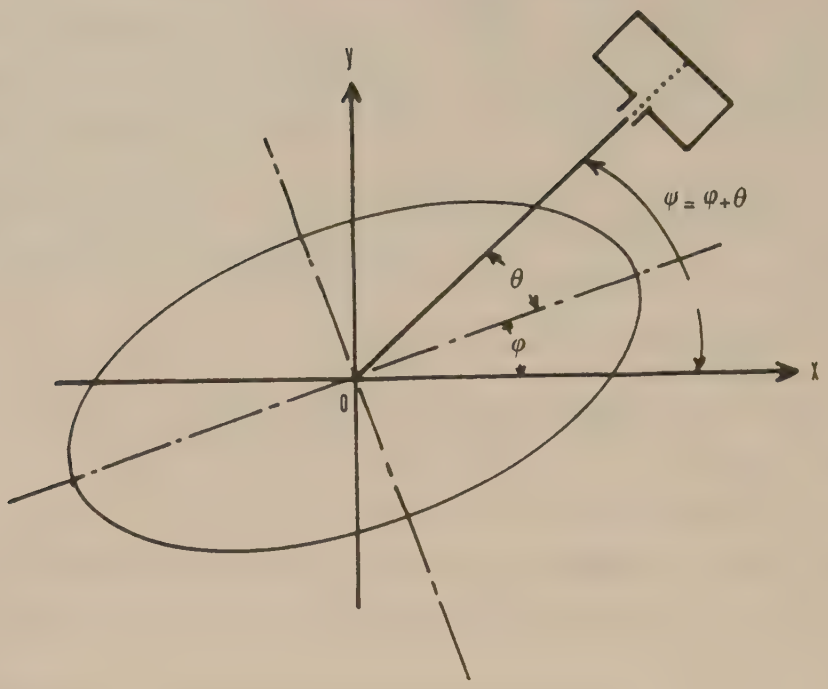
E_a (eV)	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
1	0	4,934	0,045	0,375	-1	15	0,2	0,75	0,62
2	0,51	0,306	0,01	0,9	0	1	0,2	0,4	3
5	0,0035	0,0285	0,65	0,695	0	0	0	1	10^4
10	0	0,1111	0,535	0,7	-	-	-	-	-

3. Etalonnages en vue des distributions angulaires

D'après la formule (7) donnant l'expression générale de k_θ, on voit qu'il est nécessaire, pour déterminer le paramètre d'anisotropie β,

- d'une part de mesurer $N(\psi)$ (variation du nombre de coups détectés pour $h\nu$ et V fixés), où ψ est l'angle entre l'axe de l'analyseur et l'horizontale (voir schéma ci-après) ;

- d'autre part de connaître la polarisation P du rayonnement incident, ainsi que l'angle φ mesurant la rotation de l'ellipse de polarisation (en effet, dans l'expression (7) θ est pris par rapport au grand axe de l'ellipse et les angles que nous mesurons sont pris par rapport à l'horizontale).



Nous avons donc mesuré P et φ en fonction de λ, ce qui est également nécessaire pour connaître l'angle pseudo magique, pour lequel $k_\theta = 1$, et dont la connaissance est indispensable pour établir des sections efficaces partielles (voir A.III).

L'étalonnage P(λ) et φ(λ) a été fait en utilisant l'hélium. En effet, l'ionisation en couche 1s, présente un paramètre d'anisotropie constant β = 2 quelle que soit l'énergie cinétique du photoélectron éjecté (cf. A.III) et il est donc facile d'inverser la formule (7) et de tirer P. Cet étalonnage n'est possible que pour $\lambda \leq 504$ Å (seuil d'ionisation de He). Pour $\lambda \geq 504$ Å, nous avons utilisé l'argon (ionisation en couche 3p : seuil à 15,756 eV), pour lequel β a été mesuré par Holland et al. (réf. [17]). Le résultat de cet étalonnage est présenté sous forme de figures :

- La figure n°26 montre une série de distributions angulaires dans l'argon, mettant en évidence la rotation de l'ellipse de polarisation avec λ qui se traduit par un décalage du maximum des courbes.

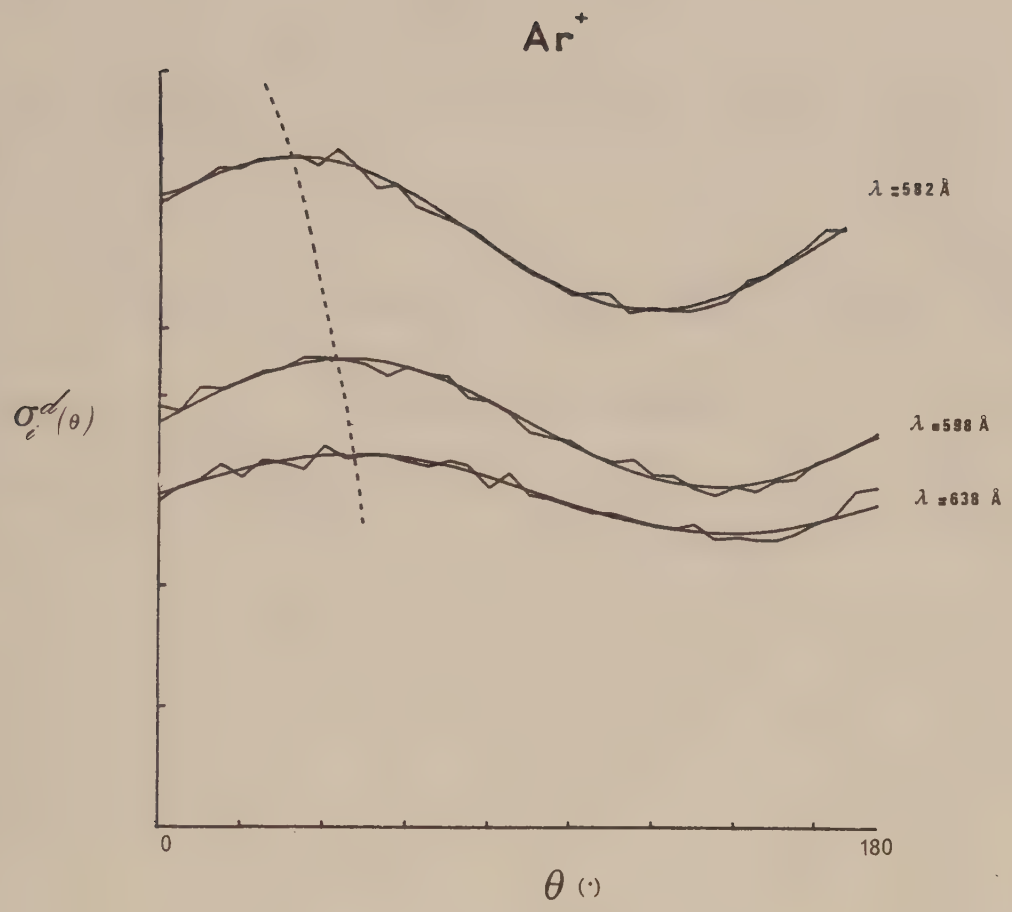


Figure B.26 : Distributions angulaires établies dans l'argon (Ar^+ $3p^{-1}$) : le décalage des courbes correspond à une rotation de l'ellipse de polarisation.

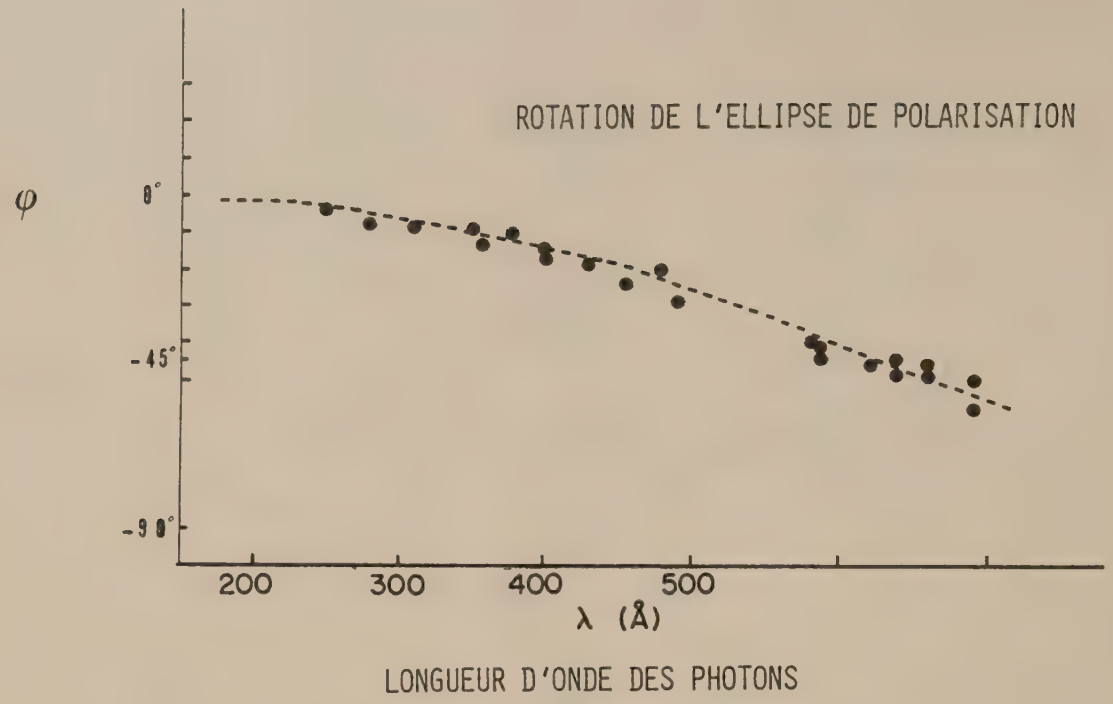


Figure B.28 : Variation de la rotation de l'ellipse de polarisation avec λ.

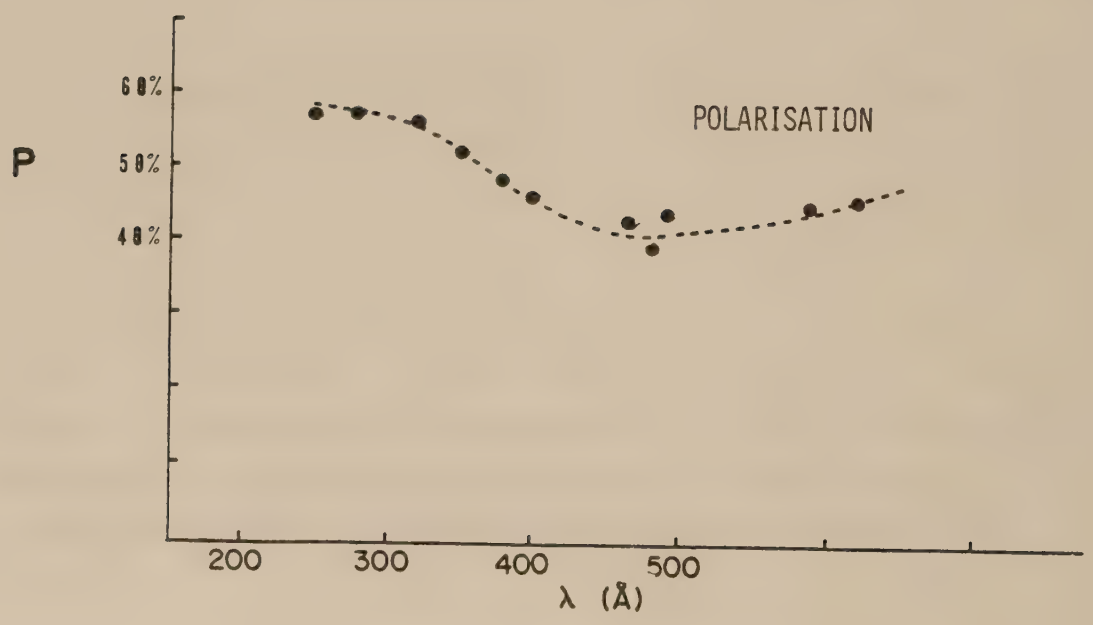


Figure B.27 : Variation de la polarisation du faisceau incident avec λ.

- Les figures n°27 et 28 montrent les variations sur le domaine 200-700 Å de P et φ respectivement.

. Conclusions

1) Toutes les distributions angulaires que nous avons effectuées ont pu être analysées selon la formule (7), ceci lorsque l'alignement (c'est-à-dire le centrage du faisceau de photon dans l'enceinte d'ionisation) était correct . En d'autres termes, il n'a pas été nécessaire d'introduire dans (7) un terme correctif d'effet de source (effet géométrique) ; c'est l'avantage d'avoir aligné l'axe de symétrie (cylindrique) de l'analyseur (c'est-à-dire sa fente d'entrée) avec la direction de propagation du faisceau de photon : la rotation de l'analyseur dans un plan perpendiculaire n'induit pas de variation très notable du volume source.

2) La polarisation du rayonnement pénétrant dans l'enceinte reste assez faible (40 % < P < 60 %) : ceci est dû au fait que les éléments optiques ont leurs surfaces placées verticalement ce qui facilite les réglages mais détériore la polarisation.

3) La rotation de l'ellipse de polarisation avec λ provient de la variation des réflectivités $R_{//}$ et $R_{\perp}$ des éléments optiques, avec λ. Cette rotation, assez forte pour les basses énergies, montre la nécessité d'explorer (au moins une fois) les distributions angulaires dans un large domaine d'angle ($\geq$ 180°).

4) Malgré le degré de polarisation peu élevé, qui se traduit donc par une perte de précision sur la détermination des paramètres β, nous avons néanmoins pu faire des mesures de β dans un large domaine (20-80 eV) comme en témoigne l'étude du néon que nous avons reportée figure n°29. Cette étude, ayant pour but de tester notre montage, montre une excellente cohérence avec les mesures d'autres auteurs.

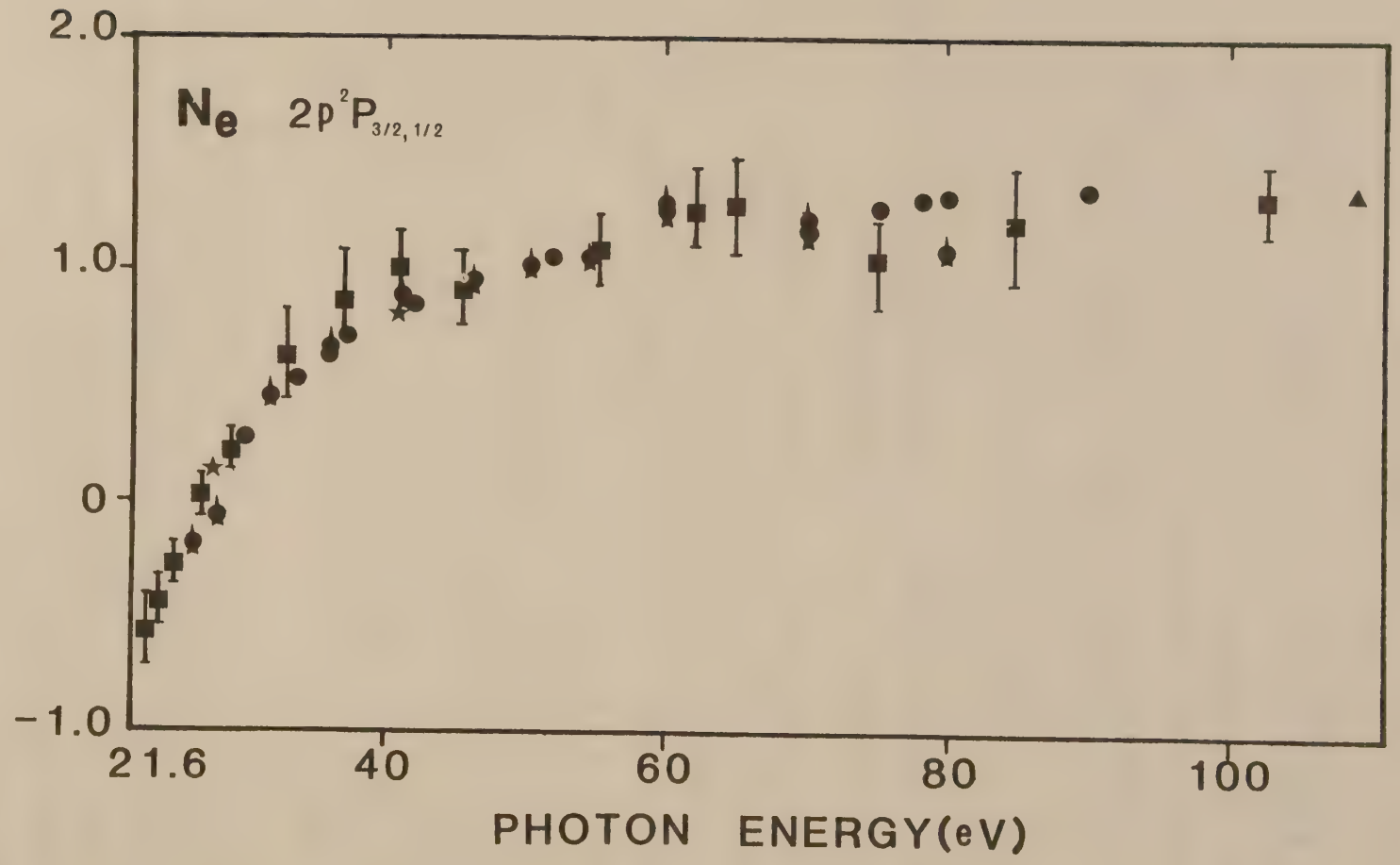


Figure B.29 : Variation de β pour la formation de $Ne^+ 2p^{-1}$: comparaison de nos résultats (●) avec Codling et al. (■), Devenbach et al. (●), Dehmer et al. (★), Wuilleumier et al. (▲).

VII. CONCLUSION

L'originalité de notre montage par rapport aux expériences analogues de spectroscopie électronique (par exemple, Dehmer et al. (réf. [19]) et Carlson et al. (réf. [20]), peut se résumer en trois points :

1) Un large domaine d'énergie excitatrice (15-100 eV).

2) Automatisation de la prise des données que nous avons réalisée à partir d'un microordinateur Tektronix 4051.

3) Un très bon rapport signal/bruit obtenu par discrimination temporelle du signal de détection.

Alors que la technique habituelle consiste à faire des mesures de spectres complets de photoélectron, reproduites en un certain nombre d'énergies du photon, nous proposons une méthode (CIS) où l'information n'est prise qu'au maximum des pics présents dans les SPE. Le gain de temps est évidemment considérable et de plus la sensibilité pour la localisation de structures dans les courbes de section efficace est accrue.

Ainsi l'obtention des courbes de la figure C.14 (p169) par exemple, nécessiterait la mesure de plus de 1000 spectres de photoélectrons, et leur traitement.

CHAPITRE C

IONISATION SIMPLE

I. RESONANCE DE FORME : IONISATION RESONNANTE AVEC UN SEUL ELECTRON MIS EN JEU 109

1. Généralités 109

1.a. Cas atomique 109

1.b. Cas moléculaire 111

2. Observations expérimentales et interprétation : O_2 112

2.a. Présentation de O_2 112

2.b. Sections efficaces partielles vibroniques : $b^4\Sigma_g^-$, $B^2\Sigma_g^-$ 114

3. Origine de la résonance de forme $3\sigma_g \rightarrow k\sigma_u$ 121

4. Variation du moment de transition avec R due à la résonance de forme 123

4.a. Point de vue qualitatif 123

4.b. Les différentes approches théoriques 127

4.b.1. Théorie "un centre-échange statique" 127

4.b.2. Approche "Diffusion Multiple potentiel X_α" (MSM X_α) 130

4.b.3. Orbitales virtuelles - théorie des moments 132

4.c. Sens du décalage des courbes de section efficace vibronique 134

5. Observations expérimentales et interprétation : NO 136

5.a. Présentation de NO 136

5.b. Sections efficaces partielles vibroniques : $b^3\Pi$, $A^1\Pi$ 136

5.c. Comparaison théorie et expérience 142

6. Rôle de la multiplicité de l'état ionique (O_2,NO) 145

II. AUTOIONISATION ELECTRONIQUE : IONISATION RESONNANTE AVEC DEUX ELECTRONS MIS EN JEU 147

1. Aspects théoriques 147

1.a. Théorie de Fano et développements 147

1.a.1. Un état discret - un continuum (Fano) 147

1.a.2. Un état discret - plusieurs continua (Fano) 150

1.a.3. Plusieurs états discrets - plusieurs continua (Mies) 151

1.a.4. Sections partielles (Starace) 152

1.a.5. Autoionisation électronique et vibration (Smith) 154

1.a.6. Sections partielles : calcul explicite (J. Durup) 156

1.b. Méthode du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT) 158

1.b.1. Bref historique 158

1.b.2. Les grandeurs intervenant en MQDT 159

1.b.3. Cas d'une seule voie 160

1.b.4. Plusieurs voies en interaction 162

2. Observations expérimentales et interprétation : 167

$\left\{\begin{matrix}O_2\\NO\end{matrix}\right\}$ séries $(2p)^{-1}$, n $\left\{\begin{matrix}\sigma^*\\\pi^*\end{matrix}\right\}$

2.a. Résultats O_2 167

2.b. Interprétation 172

2.c. Caractéristation des états de Rydberg R_B 173

2.d. Evolution des états de Rydberg R_B, avec la distance internucléaire 176

2.e. Calculs MQDT 180

2.f. Résultats et discussion NO 183

3. Observations expérimentales et interprétation : 187

$\left\{\begin{matrix}O_2\\NO\\N_2\end{matrix}\right\}$ séries $(\sigma^*2s)^{-1}$, n_π^σ

3.a. Résultats O_2 - analyse des profils dans chaque voie vibrationnelle 189

3.b. Résultats sur NO 197

3.c. Résultats sur N_2 - calculs MQDT 200

III. DISTRIBUTIONS ANGULAIRES DES PHOTOELECTRONS 209

1. Cas atomique : Ar (autoionisation de la série $3s3p^6np^1P_1$) 209

1.a. Présentation des résultats 209

1.b. Interprétation (formule de Kabachnik) 215

2. Cas moléculaire : O_2 218

2.a. Présentation et discussion des résultats 218

2.b. Interprétation qualitative (W. Thiel) 224

Nous avons évoqué dans le chapitre I, les grandes lignes du processus de photoionisation : pour les basses énergies de photons ($h\nu \leq 35$ eV), nous avons vu que l'ionisation (simple) est souvent un processus résonnant.

Dans ce chapitre, nous montrons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus dans les systèmes diatomiques O_2, NO, N_2. Ils se présentent sous la forme de courbe de sections efficaces partielles électroniques vibrationnellement résolues (obtenues à partir de spectre "CIS", cf. chapitre B., §.V) et également sous forme de distributions angulaires des photoélectrons éjectés. Nous avons rassemblé nos résultats et leur interprétation sous trois thèmes :

- I) Résonance de forme : ionisation résonnante avec une seule voie électronique mise en jeu,
- II) Autoionisation électronique : ionisation résonnante avec deux voies électroniques mises en jeu,
- III) Distributions angulaires des photoélectrons éjectés.

I. RESONANCE DE FORME : IONISATION RESONNANTE AVEC UNE SEULE VOIE ELECTRONIQUE MISE EN JEU

1. Généralités

1.a. Cas atomique

Nous avons vu (chapitre I) qu'une résonance de forme est un état quasi stationnaire dans lequel un électron est piégé temporairement par une barrière de potentiel, à travers laquelle il peut s'échapper par effet tunnel.

En effet, pour r grand (r mesure la distance électron-noyau de l'atome), le potentiel auquel est soumis l'électron est coulombien, de la forme $-\frac{e^2}{r}$. Pour r très petit, il est de la forme $-\frac{Z'e^2}{r}$ ($Z' \leq Z$ numéro atomique), car l'écrantage de la charge atomique par les autres électrons n'est plus total. Aux distances intermédiaires, le terme de répulsion centrifuge $\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2}$ peut l'emporter sur l'attraction coulombienne et créer une barrière de potentiel. Le caractère résonnant de ce processus de photoionisation est illustré par la figure n°1. Pour une énergie cinétique proche de l'énergie de la résonance E_r, la fonction d'onde est localisée près du noyau ; il en résulte un net accroissement du moment de transition vers cet état. Cet effet disparaît dès que $E << E_r$ ou $E >> E_r$. La largeur et la hauteur de la barrière de potentiel influent sur la durée de vie de la résonance : plus elles sont importantes plus la durée de vie est longue et plus la résonance de forme est étroite dans la courbe de section efficace.

Les exemples de résonance de forme abondent en physique atomique ; Xe : $4d \rightarrow \varepsilon f$ et bien d'autres exemples (réf. [1]).

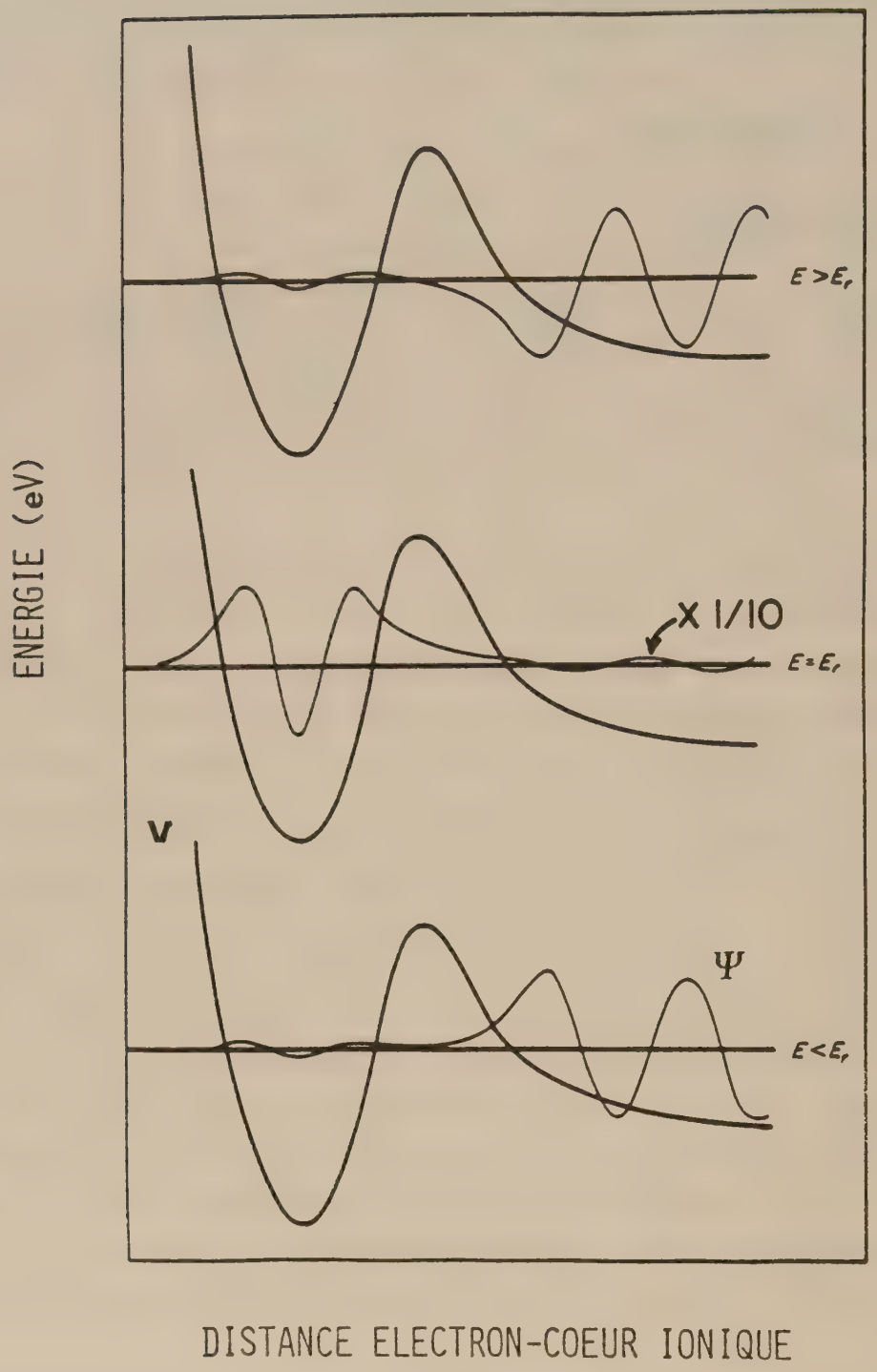


Figure C.1 : Evolution de la fonction d'onde décrivant l'électron placé dans le champ ionique, suivant son énergie cinétique.

1.b. Cas moléculaire

Le même processus de piégeage a lieu dans le cas moléculaire, mais sa description est plus compliquée du fait de la non sphéricité du potentiel moléculaire. En effet, le nombre quantique ℓ n'est plus un bon nombre quantique ; c'est sa projection λ sur l'axe internucléaire qui se conserve. De plus le potentiel moléculaire est sensible à la distance internucléaire : il apparaît donc comme primordial d'étudier la résonance de forme dans chaque niveau vibrationnel.

D'un point de vue théorique, trois approches ont été utilisées (toutes basées sur des modèles à électrons indépendants) :

α. Modèle "diffusion multiple" (Multiple Scattering Model X_α : MSM X_α) employé par Dehmer et Dill (réf. [2]). Dans ce modèle, l'espace est séparé en trois régions correspondant à des approximations différentes.

β. Modèle "un centre-potentiel statique avec échange" ; dans ce modèle, utilisé par G. Raseev et al. (réf. [3]), la fonction d'onde du continuum ainsi que le potentiel moléculaire, sont développés à partir du centre de masse du système.

δ. Théorie des moments (Moment Theory, Langhoff et al. réf. [4]) : dans cette théorie, on calcule des états virtuels qui correspondent à des états d'énergie positive (donc placés dans le continuum) et qui permettent de calculer le moment de transition électronique : $i \rightarrow f,\varepsilon$.

Nous reviendrons sur ces diverses théories lors de la comparaison avec nos données expérimentales.

Nous avons étudié la photoionisation des molécules O_2 et NO, laissant l'ion dans les états $O_2^+ b^4\Sigma_g^-$, $O_2^+ B^2\Sigma_g^-$, $NO^+ b^3\Pi$, $NO^+ A^1\Pi$. Cette étude a pour unité l'orbitale de l'électron éjecté. En effet, b et B de O_2^+ correspondent à la configura-

tion $(3\sigma_g)^{-1}$ et b et A de NO^+ correspondent à $(5\sigma)^{-1}$; ces deux orbitales moléculaires ($3\sigma_g$ et 5σ) sont décrites par la combinaison linéaire liante des orbitales atomiques $2p_z$ (où z est l'axe internucléaire). L'ionisation de la même orbitale moléculaire dans le cas de l'azote ($3\sigma_g^{-1}$) laissant l'ion dans l'état $N_2^+ X^2\Sigma_g^+$ a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études tant expérimentales que théoriques (réf. [5]). Ces études montrent l'existence d'une résonance de forme dans la voie ouverte $\varepsilon\sigma_u$. L'objet du présent travail est donc de montrer comment se prolongent ces résultats aux cas de O_2 et NO ; de plus O_2 et NO étant des molécules à couches ouvertes (contrairement à N_2), il y a dédoublement des états correspondant à une même configuration électronique :

$$(3\sigma_g^{-1}) \begin{cases} B^2\Sigma_g^- \\ b^4\Sigma_g^- \end{cases} \qquad (5\sigma^{-1}) \begin{cases} A^1\Pi \\ b^3\Pi \end{cases}$$

Il était donc intéressant également de savoir si la résonance de forme se manifestait de manière identique suivant la multiplicité de l'état de l'ion.

2. Observations expérimentales et interprétation : O_2

2.a. Présentation de O_2

La configuration électronique de l'état fondamental de O_2 est la suivante :

$$1\sigma_g^2 \; ; \; 1\sigma_u^2 \; ; \; 2\sigma_u^2 \; ; \; 3\sigma_g^2 \; ; \; 1\pi_u^4 \; ; \; 1\pi_g^2$$

La dernière couche ($1\pi_g^2$) est incomplète ; c'est la raison pour laquelle l'état fondamental de la molécule est un triplet : $S = 1$ et $M_s = 0, \pm 1$ (M_s projection du spin sur l'axe internucléaire). L'éjection d'un électron $3\sigma_g$ ($s = \frac{1}{2}$) donne deux états de multiplicité différente :

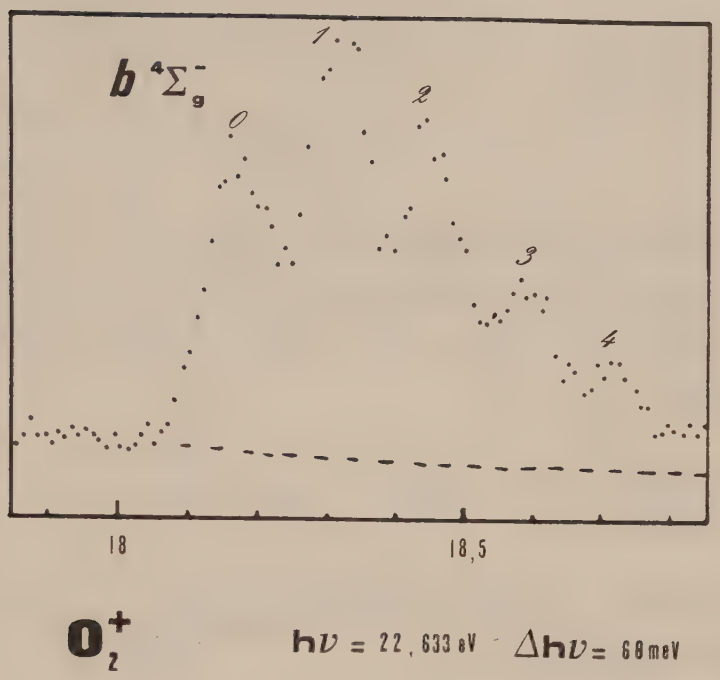


Figure C.2 : Spectre de photoélectrons des états $b\,^4\Sigma_g^-$, et $B\,^2\Sigma_g^-$ de O_2^+ pour une énergie de photon $h\nu$ = 22,633 eV.

$S = \frac{3}{2}$, $M_S = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ - état quartet : $b^4\Sigma_g^-$

(potentiel d'ionisation 18,17 eV),

$S = \frac{1}{2}$, $M_S = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ - état doublet : $B^2\Sigma_g^-$

potentiel d'ionisation 20,29 eV).

La figure n°2 montre des spectres de photoélectron typiques où l'on distingue les différents niveaux vibrationnels de l'état $b^4\Sigma_g^-$ (ΔE_v = 150 meV) et de l'état $B^2\Sigma_g^-$ (ΔE_v = 140 meV).

Les conditions expérimentales étaient les suivantes (et sont les mêmes pour toute cette partie) :

- monochromateur : fente de sortie à 600 µm et faisceau diaphragmé à l'entrée, soit une résolution de 0,14 nm (1,4 Å), (soit ΔE = 60 meV à 22,5 eV) ;
- analyseur : énergie de passage fixée à E_a = 1 eV, soit une résolution de 75 meV.

La discrimination temporelle (qui réduit le bruit de fond, cf. chapitre B, §.V.4) n'était pas encore opérationnelle pour ces résultats, aussi avons nous procédé dans la suite à une soustraction du bruit de fond pour corriger nos résultats.

2.b. Sections efficaces partielles

$b^4\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3 et $B^2\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3.

Nous avons représenté dans les figures n°3 et 4, les sections efficaces partielles vibroniques de b et B obtenues à partir des spectres "CIS", ainsi que leurs sommes ; l'obtention d'une échelle absolue (en Mb) est réalisée par normalisation en un point : pour λ = 556 Å, nous avons utilisé la valeur de Samson et al. (réf. [6])
$\sigma_{total}(b)$ = 7,0 Mb et $\sigma_{total}(B)$ = 3,1 Mb.

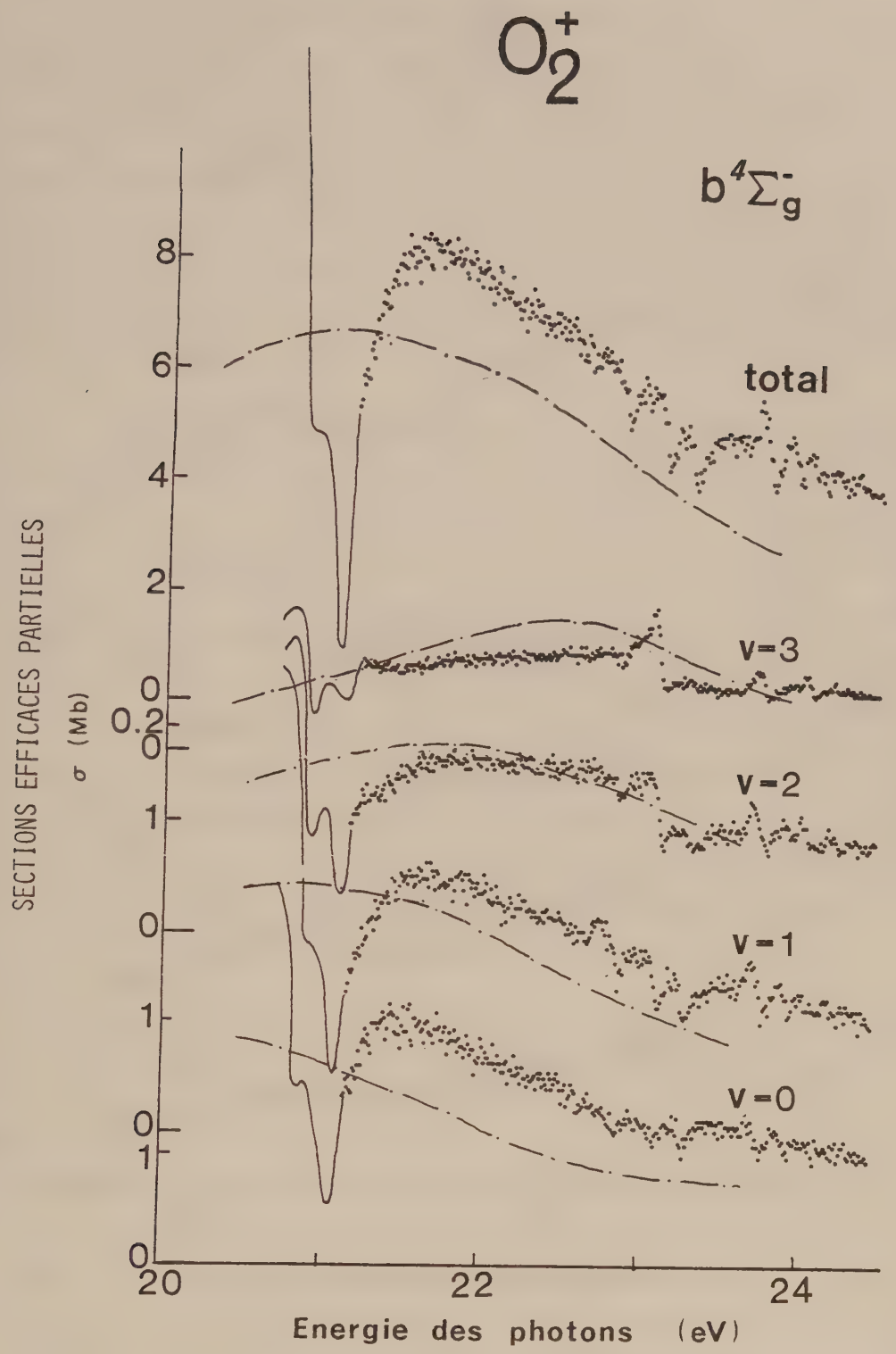


Figure C.3 : Sections efficaces partielles pour la photoionisation de O_2, laissant l'ion dans les états O_2^+ $b^4\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3. La courbe "totale" est la somme (v = 0)+(v = 1)+(v = 2)+(v = 3).

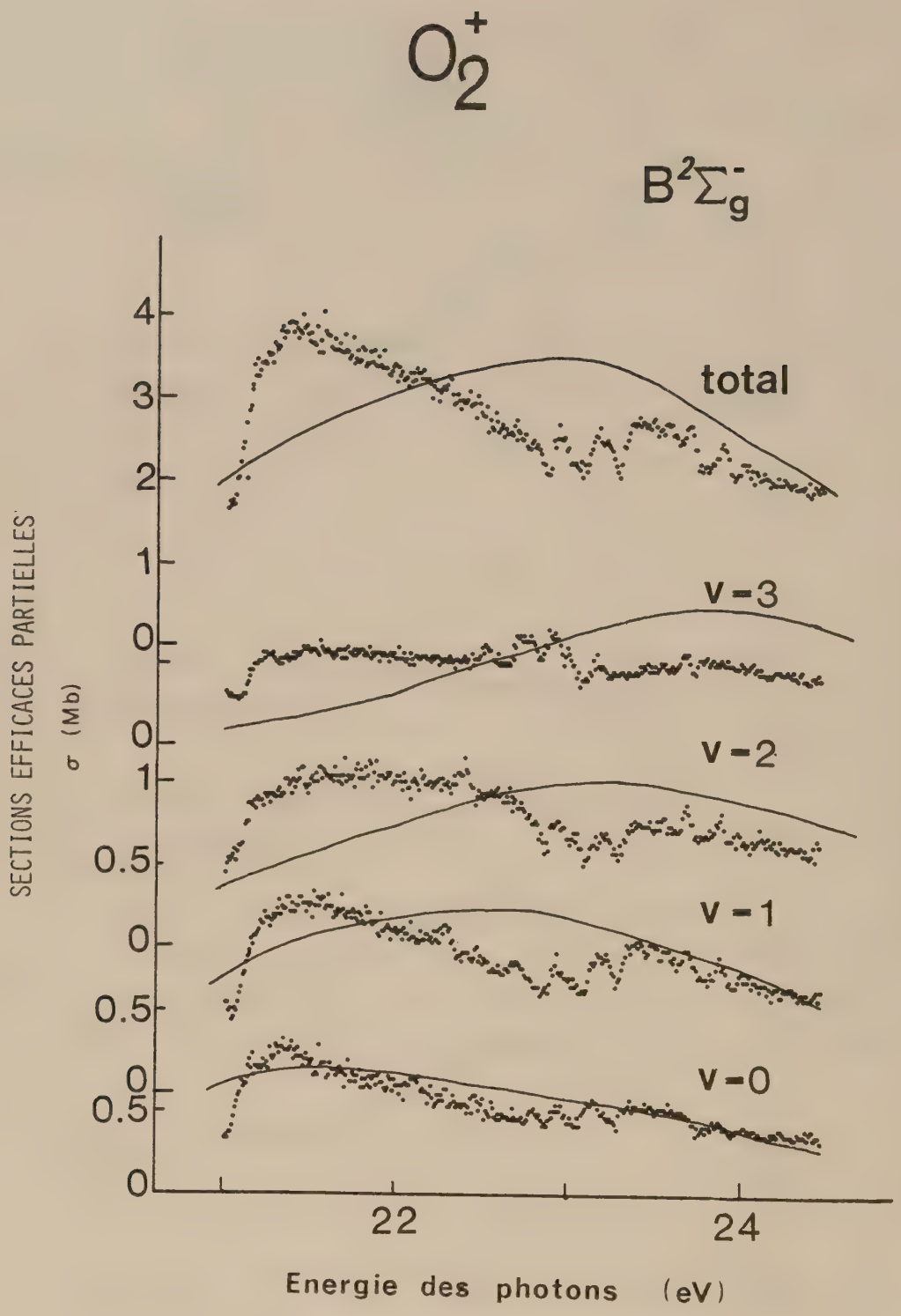


Figure C.4 : Courbes de sections efficaces partielles : production de O_2^+ $B^2\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3 (région 21-25 eV). La courbe "totale" est la somme (v = 0)+(v = 1)+(v = 2)+(v = 3).

La section efficace totale présente dans chaque cas un maximum situé aux alentours de 21,5 eV, mais dont la position semble affectée par la structure d'autoionisation localisée à 21 eV qui sera étudiée en détail en II.3.a. En ce qui concerne $b^4\Sigma_g^-$, la section efficace totale est en très bon accord avec les résultats antérieurs obtenus par Gustafsson et al. (réf. [7]) (spectroscopie photoélectronique) et par Tabché et al. (réf. [8]) (mesure de la fluorescence de l'ion $b^4\Sigma_g^-$).

Cependant, les courbes de section efficace totale (b et B) ne permettent pas d'interpréter de manière sûre l'existence de ce maximum : ce maximum est-il dû à la présence d'une résonance de forme (interprétation de Gustafsson pour l'état b) ou bien la résonance est située ailleurs et le maximum apparent n'est simplement dû qu'à la proximité de la structure d'autoionisation déjà mentionnée (interprétation de Tabché et al. pour l'état b). Nous allons voir que l'étude des sections efficaces partielles vibroniques jointe à différents calculs théoriques, permet de conclure définitivement sur ce point et permet également d'attribuer la plupart des pics existants dans la section efficace totale de b, dans la région d'énergie 18-25 eV.

Les courbes de sections efficaces partielles vibroniques ont un comportement identique pour chacun des deux états électroniques b et B : existence d'un maximum plus ou moins prononcé, dont la position est déplacée vers les hautes énergies lorsqu'on augmente le niveau de vibration de l'ion. La conséquence immédiate est que la distribution des niveaux de vibration de l'ion, dans chaque cas, s'écarte fortement d'une distribution de type "Franck-Condon" dans ce domaine d'énergie. Comme nous l'avons vu (cf. A.I), c'est la signature d'une variation du moment de transition électronique avec R (distance internucléaire).

Dans ce domaine d'énergie, le moment de transition varie donc à la fois avec R et avec ε (énergie cinétique du photoélectron éjecté). Cette double variation est très bien reproduite en ce qui concerne b par les calculs théoriques de Raseev et al. (réf. [3]). Notons que pour l'état $b^4\Sigma_g^-$ v = 2, le maximum dans la courbe de section efficace n'est plus affecté par la résonance d'autoionisation et coïncide assez bien avec le calcul théorique (qui ne rend compte que des processus ne mettant en jeu qu'un électron). Ce bon accord entre résultats expérimentaux et calculs théoriques, nous permet d'interpréter le maximumdans les sections efficaces (totale et partielles) de b comme étant dû à une résonance de forme. D'autres calculs prévoient l'existence d'une résonance de forme, mais ne donnent pas explicitement le détail des sections efficaces vibrationnellement résolues (Dittman et al. réf. [9], Gerwer et al. réf. [10]). Les trois calculs théoriques situent la résonance de forme aux alentours de 21 eV dans le cas de b, en bon accord avec l'expérience. Notons que cette interprétation, différente de celle de Tabché et al. (réf. [8]) rejoint celle de Gustafsson et al. (réf. [7]); elle pose le problème de l'attribution du pic présent à 19 eV dans la section efficace totale de $b^4\Sigma_g^-$: cette indétermination sera levée dans le paragraphe suivant où nous présentons les sections efficaces partielles vibroniques de b, dans la région 18-21 eV.

En ce qui concerne l'état B, il n'y a qu'un accord qualitatif : l'existence d'un maximum et son décalage dans chaque section partielle sont bien reproduits par les calculs de Raseev et al., mais la position de la résonance n'est pas bonne : nous trouvons en effet que les deux résonances (b et B) sont situées à peu près à la même énergie de photon ce que ne reproduisent pas les calculs. Nous verrons plus loin (§.6) lors de la comparaison des résonances de forme entre états de même configuration électronique, mais de multiplicité différente, que ce désaccord quantitatif est dû à certaines approximations faites dans les calculs.

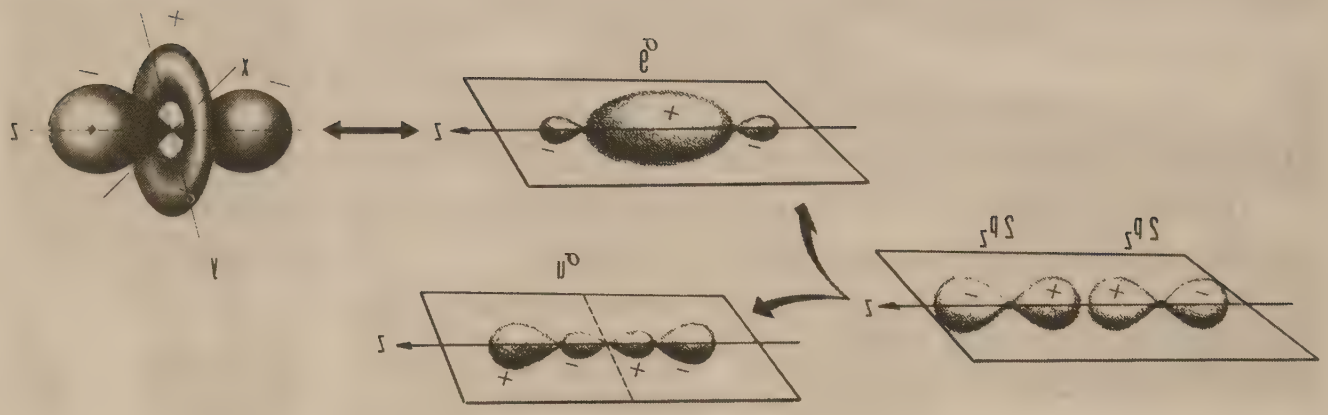
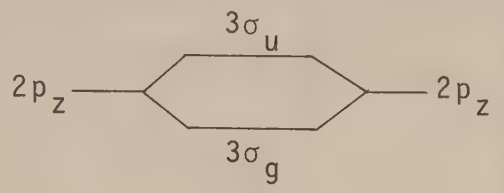


Figure C.5 : Schéma illustrant l'équivalence d'une orbitale moléculaire σ_g avec une orbitale atomique "d". Les orbitales atomiques $2P_z$ se combinent linéairement pour donner les orbitales moléculaires σ_g et σ_u.

3. Origine de la résonance de forme $3\sigma_g \rightarrow k\sigma_u$

Sans entrer dans le détail du potentiel moléculaire, il est cependant possible de décrire qualitativement l'existence de la résonance de forme.

L'orbitale d'où est éjecté l'électron est une orbitale $3\sigma_g$, qui en terme de LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) correspond à la combinaison symétrique des orbitales $2p_z$ de deux atomes d'oxygène



Une telle orbitale est schématiquement représentée, en densité de probabilité, dans la figure n°5. Ce schéma montre le caractère "d" atomique, de l'orbitale moléculaire $3\sigma_g$; ainsi les ondes partielles dominantes du continuum seront les ondes "p" et "f" ($\Delta\ell = \pm 1$). A cause de la non sphéricité du potentiel moléculaire, les ondes partielles du continuum ne sont pas pures mais sont décrites par un mélange d'onde p et f. Il en va de même des séries de Rydberg convergeant vers ce continuum. La figure n°6 décrit les différentes ondes partielles et séries de Rydberg associées, constituant les divers continua optiquement accessibles.

Les règles de sélection, pour une transition optique, imposent dans notre cas :

$\Delta S = 0$ (S est le spin total),

$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ (Λ est la projection sur l'axe internucléaire du moment angulaire orbital total).

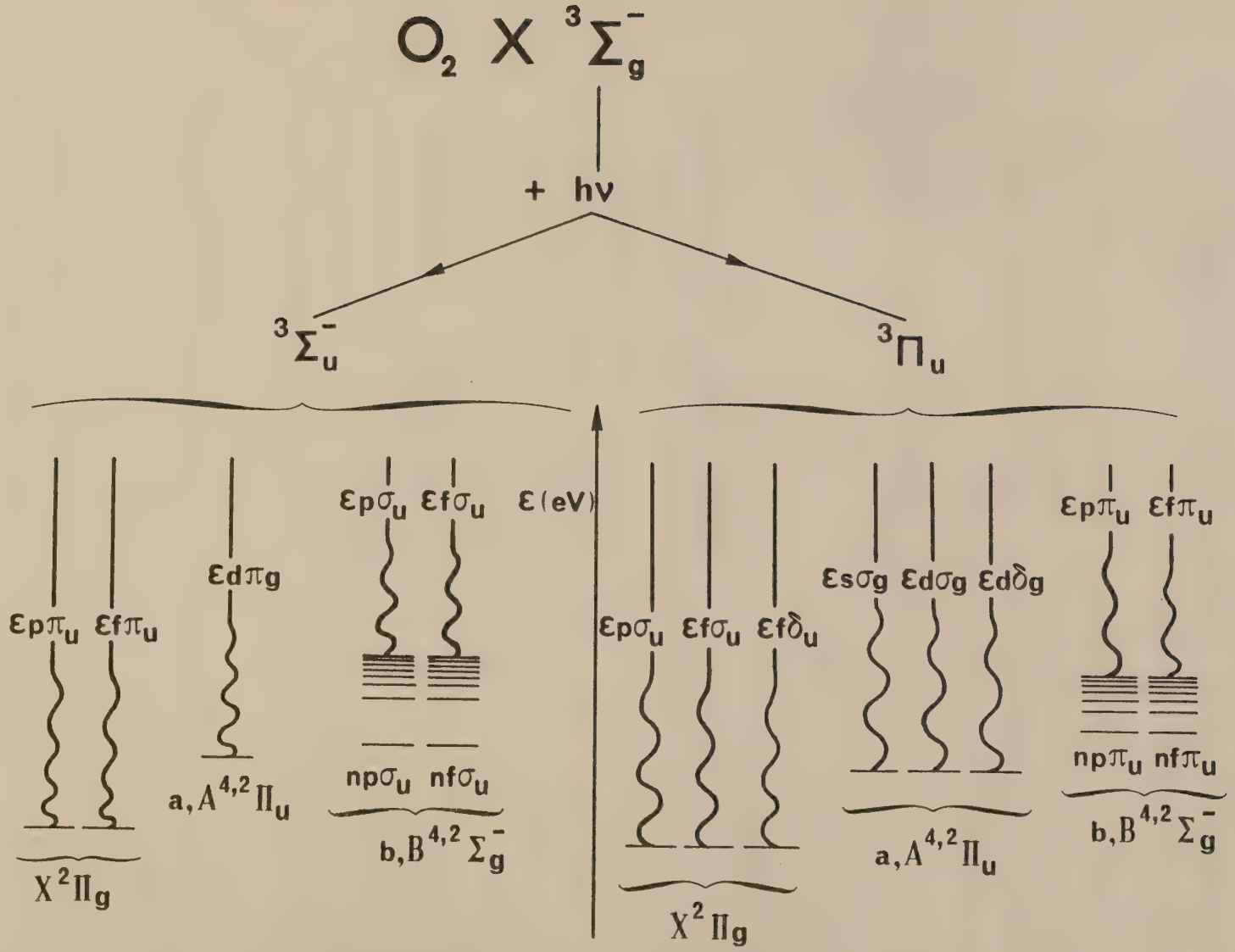


Figure C.6 : Description des états accessibles par transition optique : l'état fondamental de O_2 est de symétrie $^3\Sigma_g^-$ et par transition optique on atteint des états de symétrie $^3\Sigma_u^-$ et $^3\Pi_u$.

Donc en partant de l'état fondamental $O_2 X^3\Sigma_g^-$, on atteint des états finals de symétrie $^3\Sigma_u^-$ ou $^3\Pi_u$.

En ce qui concerne le continuum de $b^4\Sigma_g^-$ (et $B^2\Sigma_g^-$), Dehmer et al. (réf. [5]) ainsi que Raseev et al. (réf. [3]) ont montré que l'onde $\varepsilon f\sigma_u$ est dominante et responsable de l'existence d'une résonance de forme à cause du caractère "f" de cette onde partielle (voir 1.a).

4. Variations du moment de transition avec R due à la résonance de forme

4.a. Point de vue qualitatif

Nous avons vu que l'un des arguments pour l'attribution de la résonance de forme σ_u dans les deux cas envisagés ($b^4\Sigma_g^-$ et $B^2\Sigma_g^-$) était le décalage du maximum des courbes avec le niveau de vibration considéré. Ce décalage a pour conséquence que les rapports de branchement entre les différents niveaux vibrationnels (ou la population de ces niveaux) varient avec l'énergie des photons.

Nous avons reporté, en figure n°7, les sections efficaces partielles de $b^4\Sigma_g^-$ (figure n°3) mais avec une échelle d'énergie cinétique du photoélectron car, en fait, comme le montre la figure n°1, l'énergie de la résonance s'exprime en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron. Notons que la différence entre la figure n°3 et la figure n°7 est peu importante car les seuils de chaque niveau vibrationnel de l'ion sont séparés d'environ seulement 150 meV. L'effet est bien sûr plus important si l'on compare la résonance de forme de b et celle de B, car l'écart entre les seuils est cette fois de l'ordre de 2 eV.

Les courbes de la figure n°7 ne sont pas homothétiques l'une de l'autre et les rapports de branchement (pris cette fois pour chaque énergie cinétique du photoélectron) ont

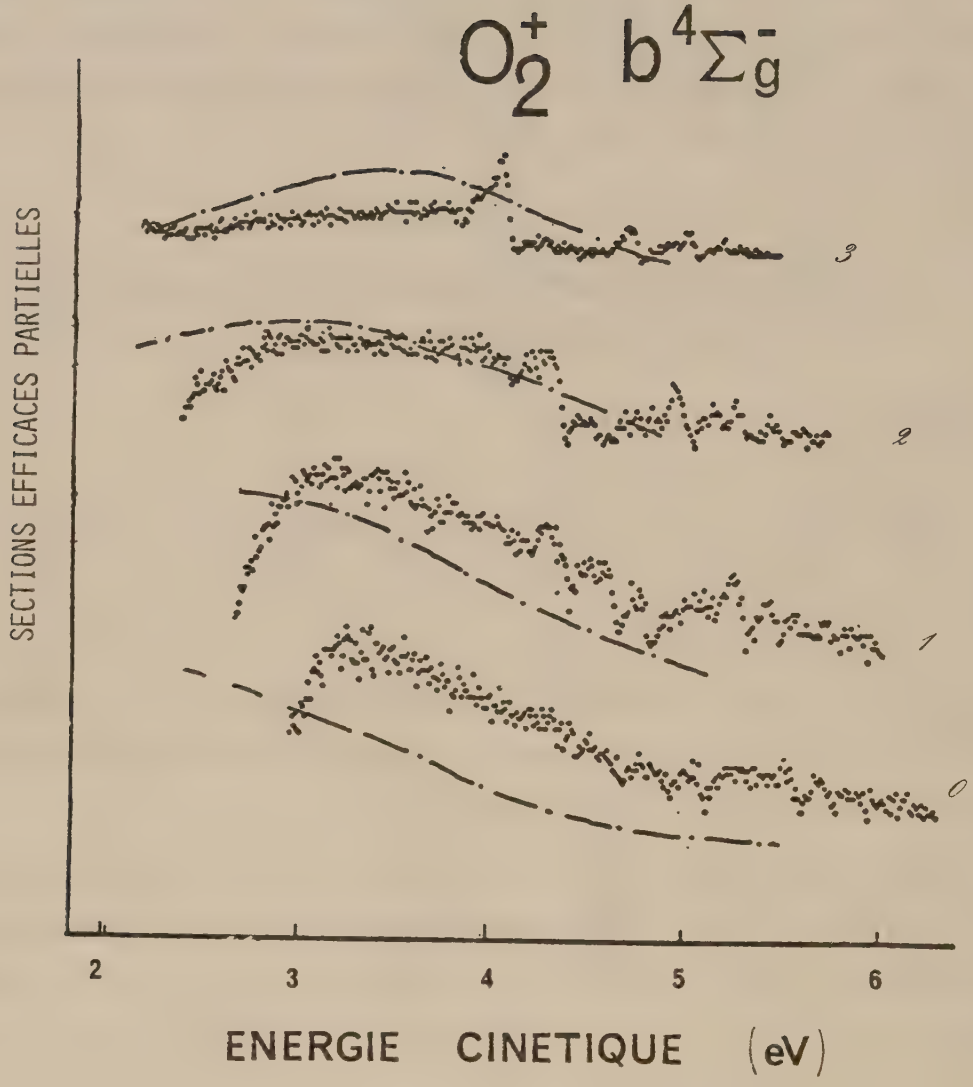


Figure C.7 : Sections efficaces partielles (O_2^+ $b^4\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3, cf. figure n°3), mais reportées sur une échelle d'énergie cinétique du photo-électron éjecté.

des valeurs très différentes de celles que l'on obtiendrait si l'on avait une distribution du type Franck-Condon. On en déduit donc, d'après l'analyse faite en A.I, que :

1) Le moment de transition varie avec la distance internucléaire,

2) Cette variation est plus ou moins prononcée suivant l'énergie cinétique du photoélectron.

Cette variation du moment de transition avec R a été analysée théoriquement par plusieurs auteurs : Raseev et al. (réf. [3]) dont nous avons reproduit les calculs dans la figure n°3, Dittman et al. (réf. [9]), Dehmer et al. (réfs [2] et [11]). Elle a été également observée expérimentalement dans le cas de l'azote où une résonance de forme du même type a lieu lorsqu'on ionise N_2 en couche $3\sigma_g$ (réf. [12]) ainsi que dans CO (réf. [13]) (ionisation en 5σ).

Cette variation est due au caractère "quasi lié" de la résonance de forme (réf. [5]) : la localisation de la fonction d'onde $\varepsilon f\sigma_u$ dans une région spatiale proche des noyaux a pour conséquence une grande sensibilité du moment de transition à la distance internucléaire. Ceci est illustré par la figure n°8 (calculs de Dehmer et al. réf. [5]). Pour R grand, la résonance est déplacée vers les faibles énergies cinétiques et devient plus étroite. Cela signifie que lorsque la distance internucléaire augmente, la balance entre les parties attractives (principalement coulombiennes) et les parties répulsives (principalement centrifuges) s'inverse. Par contre, pour R petit (on se rapproche du cas atomique) la résonance est déplacée à haute énergie et devient très large et très peu intense : elle disparaît presque complètement.

Ceci montre le caractère *moléculaire* de la résonance de forme du type $\varepsilon\sigma_u$: c'est la non sphéricité du potentiel moléculaire qui est la cause de la résonance de forme. Cette

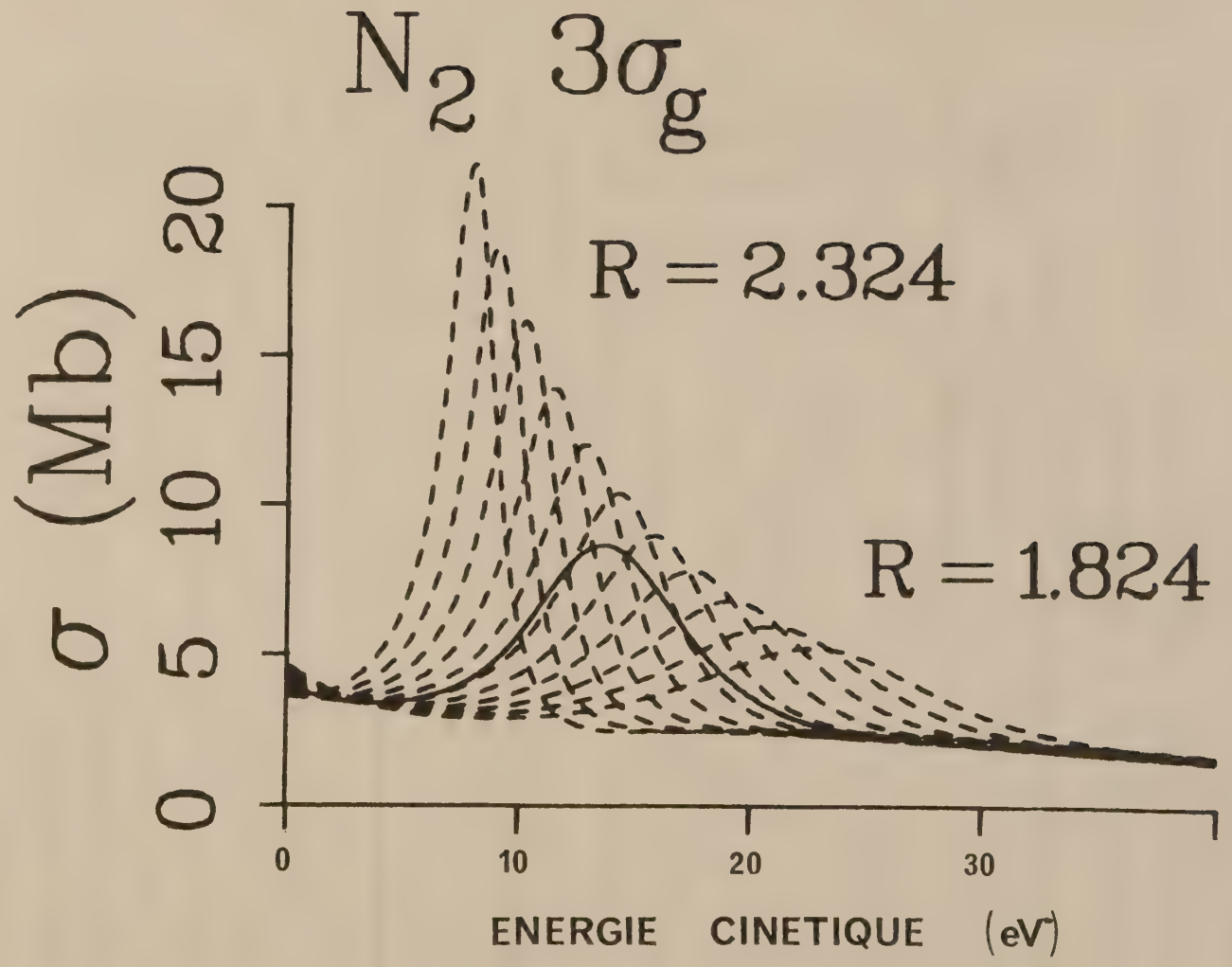


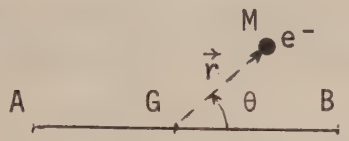
Figure C.8 : Courbes de sections efficaces électroniques calculées ($MSMX_\alpha$, par Dehmer et al. réf. [5]) avec R fixe (entre 1,824 Å-2,324 Å) (traits pointillés) et moyenné sur R (traits pleins).

spécificité moléculaire est très bien montrée par les calculs de Raseev et al. (réf. [3])

4.b. Les différentes approches théoriques

4.b.1. Modèle "un centre-potentiel statique avec échange"

Dans ce modèle, le potentiel moléculaire et la fonction d'onde du continuum sont développés à partir du centre de masse du système :



$$\vec{r} = \overrightarrow{GM}$$
$$\vec{R} = \overrightarrow{AB}$$

si molécule homonucléaire :

$$\overrightarrow{AG} = \frac{\vec{R}}{2}$$

Le potentiel "statique" comprend une partie électrostatique d'attraction nucléaire $\frac{-Z_A e^2}{r_A} - \frac{Z_B e^2}{r_B}$ et une partie de répulsion électrostatique (avec les électrons du coeur) $\sum_{i=1}^{n-1} \frac{e^2}{r_{in}}$, (où r_{in} est la distance électron du continuum (n) - électron i du coeur).

On écrit donc :

$$V^{ST}(\vec{r}) = \langle \psi_{ion} \left| \frac{-ZAe^2}{\left|\frac{\vec{R}}{2}+\vec{r}\right|} - \frac{ZBe^2}{\left|\frac{\vec{R}}{2}-\vec{r}\right|} + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{e^2}{r_{in}} \right| \psi_{ion} \rangle$$

Ce terme peut se développer à l'aide des polynomes de Legendre $P_\gamma(\cos\theta)$:

$$V^{ST}(\vec{r}) = \sum_{\gamma=0}^{\infty} V_\gamma(r)\, P_\gamma(\cos\theta) = V_0(r)+V_1(r)\cos\theta+V_2(r)\frac{(3\cos^2\theta-1)}{2} + \ldots \qquad (1)$$

à l'infini $V^{ST}(\vec{r})$ prend la forme asymptotique :

$$V^{ST}(\vec{r}) \to e^2\left(\frac{-1}{r} + \mu\,\frac{\cos\theta}{r^2} + \frac{Q}{r^3}\,\frac{(3\cos^2\theta-1)}{2} + \ldots\right)$$

où μ est le moment dipôlaire électrique de l'ion, Q le moment quadrupôlaire électrique etc...

Le premier terme $V_o(r)$ représente la partie *sphérique* du potentiel (modèle hydrogenoïde) alors que les termes d'ordre supérieur représentent les effets *moléculaires*.

A cause de la perte de la symétrie sphérique, seule la projection (λ) du moment angulaire orbitale de l'électron sur l'axe internucléaire se conserve et les ondes partielles formant le continuum sont un mélange d'ondes p, f etc... (ou s, d etc...), le mélange pouvant varier avec l'énergie cinétique du photoélectron. Elles sont caractérisées par un indice L et s'écrivent :

$$\Phi_{L,\lambda}(\varepsilon,\vec{r}) = \frac{1}{r}\sum_{\ell\geq\lambda} Y_\ell^\lambda(\theta,\varphi) f_{\ell,L}(\varepsilon,r) \qquad (2)$$

Les coefficients $f_{\ell,L}(\varepsilon,r)$ sont calculés numériquement par résolution de l'équation radiale de Schrödinger. L'hamiltonien du système peut s'écrire (en négligeant l'échange) :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m}\,\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\,r^2\,\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2mr^2}\,\hat{L}^2 + V^{ST}(\vec{r}) \qquad (3)$$

Dans un potentiel central ($V_\gamma = 0$ pour $\gamma \neq 0$) toute la dépendance angulaire est contenue dans le terme $\hat{L}^2$ et les états propres sont produits d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire (harmonique sphérique).

Dans le cas plus général, on reporte (2) et (3) dans l'équation $H\phi = \varepsilon\phi$; en multipliant à gauche par $Y_\ell^\lambda(\theta,\varphi)$ (et en intégrant sur les angles), on obtient, compte tenu du fait que $\hat{L}^2 Y_\ell^\lambda = \ell(\ell+1)Y_\ell^\lambda$ et que $\int Y_{\ell'}^\lambda(\theta,\varphi) Y_\ell^\lambda(\theta,\varphi)\,d\theta\,d\varphi = \delta_{\ell\ell'}$

pour chaque ℓ une équation différentielle :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}\left(f_{\ell,L}(\varepsilon,r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2mr^2} f_{\ell,L}(\varepsilon,r)\right)$$

$$+ \sum_{\ell' \geq |\lambda|} \left[\int Y_\ell^\lambda(\theta,\varphi) V^{ST}(r,\theta,\varphi) Y_{\ell'}^\lambda(\theta,\varphi) d\theta d\varphi\right] f_{\ell',L}(\varepsilon,r) = \varepsilon f_{\ell,L}(r)$$

Si l'on note $V^{ST}_{\ell\ell'}(r) = \sum_{\gamma \neq 0} V_\gamma(r) \int Y_\ell^\lambda(\theta,\varphi)\, P_\gamma(\cos\theta) Y_{\ell'}^\lambda(\theta,\varphi) d\theta d\varphi$

et compte tenu de $V^{ST}(\vec{r})$ (donné par (1)), on obtient alors :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2mr^2} + V_o(r) - \varepsilon\right) f_{\ell,L}(\varepsilon,r) =$$

$$= \sum_{\ell'} 2V^{ST}_{\ell\ell'}(r) f_{\ell',L}(\varepsilon,r) \qquad (4)$$

Ce système est constitué d'équations différentielles couplées à cause des termes croisés $V^{ST}_{\ell\ell'}$. Le calcul de $f_{\ell,L}(\varepsilon,r)$ fait donc intervenir $f_{\ell',L}(\varepsilon,r)$: c'est en ce sens que l'on péut dire que la non sphéricité du potentiel moléculaire ($V^{ST}_{\ell\ell'} \neq 0$) couple les différentes ondes partielles.

En utilisant ce formalisme, Raseev et al. (réf. [3]) ont montré le caractère "moléculaire" de la résonance de forme $\varepsilon\sigma_u$ observée dans l'oxygène. En effet, ils ont fait des calculs en résolvant le système (4) de manière non couplée (c'est-à-dire $V_{\ell\ell'} = 0$). Dans cette approximation ("statique non couplé") la résonance *disparait*, prouvant par là même le rôle décisif du potentiel moléculaire dans l'existence de la résonance. En d'autres termes, lorsque l'on traite le problème de manière non couplée (on alors la correspondance $\begin{matrix} L = 1 \longleftrightarrow \text{onde "p" pure} \\ L = 3 \longleftrightarrow \text{onde "f" pure} \end{matrix}$), l'onde partielle "f" n'est plus prédominante, causant la disparition de la résonance de forme.

La prise en compte de l'échange est évidemment nécessaire pour bien reproduire les résultats expérimentaux (position de la résonance, intensité) mais ne change pas qualitativement les résultats énoncés précédemment (c'est pourquoi nous les avons omis dans la discussion).

Dans les calculs complets (reportés dans les figures n°3 et 4), l'échange est traité de manière exacte (et non de manière moyennée comme dans le modèle MSM X_α) avec cependant une approximation : il est traité de façon identique pour les états $b^4\Sigma_g^-$ et $B^2\Sigma_g^-$ qui sont cependant de multiplicité différente (la contribution du terme d'échange est alors différente) ; cette approximation a son importance comme nous le verrons lors de la comparaison des résonances de b et B.

4.b.2. Modèle "Diffusion Multiple-potentiel X_α" (MSM X_α)

Dans ce modèle, on décrit le potentiel de manière approchée et différente suivant la région spatiale considérée. Une partition de l'espace est faite en trois types de région :

- . région I_i sphère centrée sur le noyau i,
- . région III extérieur de la sphère centrée sur le centre de masse du système et englobant les I_i,
- . région II région interstitielle entre I_i et III.

. Dans les régions I_i, le potentiel est supposé être à symétrie sphérique. Il comprend un terme attractif coulombien (e^--I^+), de répulsion électrostatique (e^--e^-) (moyenné), et un terme attractif d'échange.

. Dans la région III, règne un potentiel coulombien attractif créé par l'ion résiduel supposé concentré au centre de masse du système.

. Dans la région II règne un potentiel constant, moyenné entre I_i et III.

Le potentiel moléculaire est obtenu par une méthode itérative (Self Consistent Field, SCF). En effet, le terme d'échange s'obtient à partir de la densité de charge $\rho(r)$:

$$V^{ex}(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(r)}{4\pi}\right)^{1/3} \quad \text{(approximation } X_\alpha\text{)}$$

$\frac{2}{3} < \alpha < 1$ paramètre variable.

En résolvant l'équation de Schrödinger à partir d'un premier jeu de potentiels, dans chacune des régions déjà mentionnées, on obtient les orbitales moléculaires associées donc $\rho(r)$; on en déduit le terme d'échange dans chaque région, on l'additionne au terme statique pour obtenir un nouveau potentiel et l'on réitère le procédé jusqu'à un degré de convergence raisonnable. Les fonctions d'onde sont calculées dans chaque région et normalisées pour assurer la continuité de la fonction d'onde dans tout l'espace :

$$\psi = \psi_A \text{ pour toute région A (= } I_i\text{, II, III).}$$

Cette manière de procéder permet de décrire assez facilement la partie angulaire car dans chaque région le potentiel est central et les variables radiales et angulaires y sont séparables.

Cette méthode fait appel à des paramètres ajustables (comme le rayon des sphères par exemple) mais à l'avantage de pouvoir traiter des systèmes assez complexes comme SF_6 par exemple (réf. [5]). Vu les approximations faites, elle traite mieux les systèmes présentant un arrangement à haute symétrie des atomes (comme SF_6 ou CH_4) que les systèmes linéaires (CO_2, etc...).

En utilisant ce modèle Dittman et al. (réf. [9]) ont calculé les sections efficaces de photoionisation de O_2, laissant l'ion dans les états $b^4\Sigma_g^-$ et $B^2\Sigma_g^-$. Ils ne donnent

pas de calculs des sections efficaces vibrationnellement résolues. En ce qui concerne les sections efficaces totales, l'accord est bon quant à l'existence et à la position (et largeur) d'une résonance de forme dans chaque canal électronique (b et B). Cependant, l'intensité demeure deux fois plus grande que les données expérimentales. Cet écart peut s'expliquer par le fait que ces calculs comportent beaucoup d'approximations (en outre le traitement de l'échange par le modèle Slater X_α) et sont surtout une indication qualitative.

Bien que ces calculs ne fournissent pas de sections efficaces vibroniques, les auteurs soulignent le rôle essentiel joué par la distance internucléaire dans le calcul des sections efficaces totales. En effet, comme on peut le voir dans la figure n°8 (qui n'est pas le cas de l'oxygène, mais celui de N_2 qui se décrit de manière tout à fait similaire), le calcul de la section efficace moyennée sur R est *différent* du calcul effectué pour $R = R_e$. En d'autres termes (et en reprenant les notations du chapitre A) :

$$\sigma_T = \sum_v \sigma_v = \sum_v \langle \chi_o^i | D_{i \to f\varepsilon}(R) | \chi_v^f \rangle$$

$$\boxed{\neq} \sum_v \langle \chi_o^i | D_{i \to f\varepsilon}(R_e) | \chi_v^f \rangle = D_{i \to f\varepsilon}(R_e) \sum_v \langle \chi_o^i | \chi_v^f \rangle$$

(on obtient l'égalité seulement si D ne varie pas avec R).

4.b.3. Orbitales virtuelles - théorie des moments

L'idée de base est de construire, à partir des orbitales atomiques, un grand nombre d'orbitales moléculaires *virtuelles* (c'est-à-dire correspondant à des énergies positives) et de se servir ensuite de ces orbitales virtuelles pour calculer le moment de transition vers le continuum, en un nombre discret de points ; cette distribution discrète de moments de transition est étendue en une distribution continue de moments de transition par la "théorie des moments" de Stieltjes et Tchebycheff.

Cette approche, qui à l'instar des deux autres théories déjà mentionnées, ne cherche pas à construire la fonction d'onde du continuum pour obtenir le moment de transition, a été introduite par P.W. Langhoff (réf. [4]).

. Construction des orbitales virtuelles

A partir des orbitales atomiques, définies de manière analytique en fonction des nombres quantiques atomiques, n, ℓ, m, on peut construire une double infinité d'orbitales moléculaires, combinaisons linéaires de ces orbitales atomiques (voir figure n°17 par exemple). Les coefficients sont déterminés à l'aide de l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$ où H est décrit dans l'approximation "statique avec échange" (voir §.4.b.1) et où l'on fait les calculs pour R fixé.

La résolution se fait de manière variationnelle et donne comme résultat l'énergie E_i de chaque combinaison linéaire, ainsi que les coefficients $(C_j)_i$. Les solutions avec $E_i < 0$ correspondent aux orbitales occupées (états liés) alors que les solutions avec $E_i > 0$ correspondent aux orbitales virtuelles. On obtient ainsi une approximation de la fonction d'onde du continuum en un nombre discret d'énergies cinétiques.

. Théorie des moments

A partir des résultats précédents on peut définir une suite discrète de force d'oscillateur $(f_\alpha, \varepsilon_\alpha)$ $(\alpha = 1,N)$. L'inconnue du problème, $f(\varepsilon)$ (variation de la force d'oscillateur avec ε, qui donne la section efficace), peut être déterminée par la donnée de ses moments d'ordre k ($k \in \mathbb{N}$), définis par :

$$S(-k) = \int_0^{+\infty} \varepsilon^{-k} df(\varepsilon) \qquad k = 0,1... \qquad (1)$$

Or les résultats précédents permettent de définir une suite discrète $f_\alpha, \varepsilon_\alpha$ ($\alpha = 1,\ldots,N$) de force d'oscillateur, ayant pour moments $S'(-k)$:

$$S'(-k) = \sum_{\alpha=1}^{N} f_\alpha \, \varepsilon_\alpha^{-k} \qquad k = 0,1,\ldots,N$$

Ces moments définissent à leur tour une fonction $F^{(n)}(\varepsilon)$ solution de (1) avec $S(-k) = S'(-k)$, pour $k = 1$ à n.

On montre que $F^{(n)} \underset{n \to +\infty}{\to} f$ avec en plus la condition $n << N$

Il faut typiquement $N = 10\ n$ et $n \geq 6$ pour assurer la convergence.

. Conclusion

Cette méthode présente l'intérêt d'une mise en oeuvre assez simple ; cependant les inconvénients majeurs sont que :

- d'une part la fonction d'onde du continuum n'est pas calculée donc il n'est pas question d'obtenir une information sur les distributions angulaires ;

- d'autre part les temps de calculs sont assez longs et n'autorisent pas un calcul moyenné sur R : on n'obtient donc pas de sections efficaces vibroniques.

4.c. Sens du décalage des courbes de section efficace vibronique

Nous avons vu dans le paragraphe précédent l'origine de la variation du moment de transition avec la distance internucléaire R :

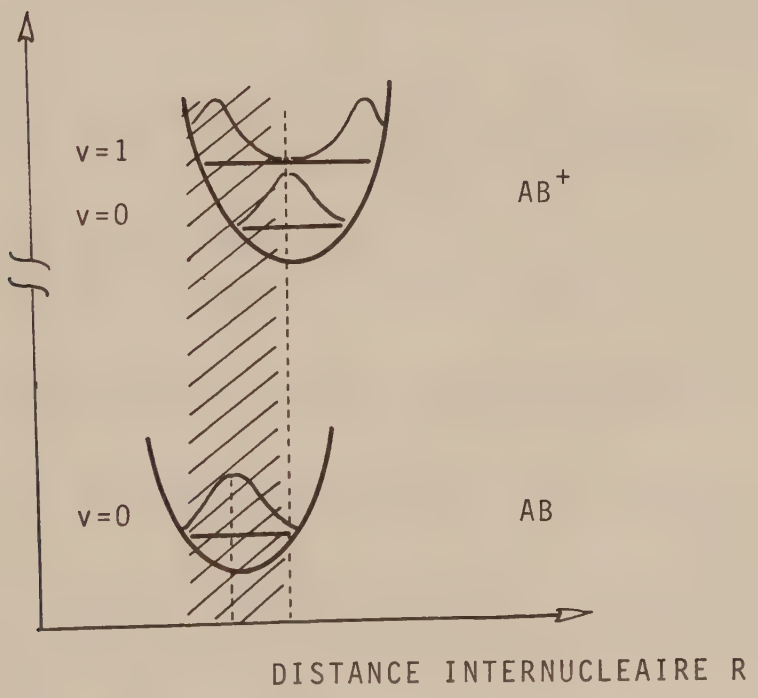
Lorsque R augmente, la non sphéricité du système moléculaire (responsable de la résonance de forme) est accrue et le potentiel qui piège l'électron est plus fort. Consé-

quence : la résonance est plus étroite et déplacée vers les faibles énergies cinétiques (cf. figure n°8 : calculs à R fixe, c'est-à-dire non moyenné).

Si l'on effectue des calculs moyennés sur R, pour chaque niveau vibrationnel, un simple argument de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles permet de prédire qualitativement un décalage des courbes de sections efficaces et son sens. Considérons en effet une situation, décrite par le schéma suivant, où la distance internucléaire d'équilibre de l'ion formé est légèrement supérieure à celle de la molécule neutre ; en effet nous avons :

R_e = 1,21 Å (neutre) < R_e = 1,28 Å ($O_2^+ b^4\Sigma_g^-$) < R_e = 1,30 Å ($O_2^+ B^2\Sigma_g^-$)

(valeurs obtenues à partir de la référence [14]).



Le calcul du moment de transition moyenné sur R, $\langle \chi_o^i | D_{i \to f\varepsilon}(R) | \chi_v^f \rangle = \int_\Omega \chi_o^{i*}(R) D(R) \chi_v^f(R) dR$, fait intervenir un domaine d'intégration Ω différent pour chaque v, et qui favorise les R faibles lorsque v augmente (argument de recouvrement). Donc, d'après la figure n°8, lorsque v augmente la résonance est déplacée vers les plus hautes énergies.

5. Observations expérimentales et interprétations : NO

5.a. Présentation de NO

La configuration électronique de l'état fondamental de NO est la suivante :

$$1\sigma^2 \; ; \; 2\sigma^2 \; ; \; 3\sigma^2 \; ; \; 4\sigma^2 \; ; \; 5\sigma^2 \; ; \; 1\pi^4 \; ; \; 2\pi^1$$

Comme dans le cas de O_2, la dernière couche ($2\pi^1$) est incomplète et l'état fondamental de la molécule est un doublet : $S = 1$, $M_S = \pm \frac{1}{2}$.

L'éjection d'un électron 5σ conduit à deux états de multiplicité différente :

$b^3\Pi$ (potentiel d'ionisation 16,56 eV),
$A^1\Pi$ (potentiel d'ionisation 18,32 eV).

5.b. Sections efficaces partielles vibroniques : $b^3\Pi$, $A^1\Pi$

Les courbes de sections efficaces pour la formation de $NO^+ b^3\Pi$ v = 0, v = 1 et $A^1\Pi$ v = 0, v = 1 ont été obtenues par la méthode "CIS". La discrimination temporelle (cf. B.V.4) assure un rapport signal sur bruit élevé (nous n'avons pas soustrait de bruit de fond).

La figure n°9 montre un spectre de photoélectron couvrant la région 17,4-18,1 eV. La courbe en trait plein

TABLEAU I

n° du pic	énergie de liaison ce travail E_1 (eV)	Réf.13 E_2 (eV)	Δ E_1-E_2 (meV)	Intensité (u.a.)	Désignation
1	17,004	17,024	- 20	16	$w^3\Delta$ v = 1
2	16,885	16,860	+ 25	8	$w^3\Delta$ v = 0
3	16,784	16,768	+ 16	16	$^3\Pi$ v = 1
4	16,677	16,676	+ 1	6	$^3\Sigma^+$ v = 7
5	16,557	16,558	- 1	74	$^3\Pi$ v = 0
6	16,391	16,398	- 7	8	$^3\Sigma^+$ v = 5

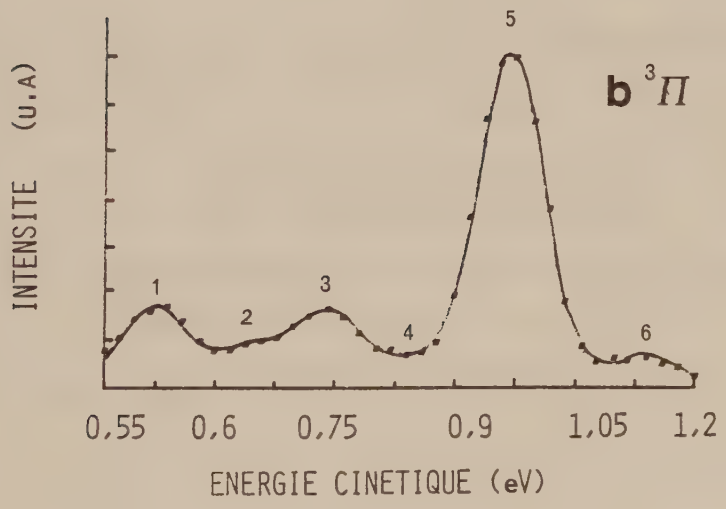


Figure C.9 : Spectre de photoélectron de NO^+ pour une énergie de photon $h\nu$ = 17,582 eV. La résolution instrumentale de 100 meV ne permet pas de résoudre tous les états, mais permet une déconvolution (trait plein) dont le résultat est donné dans le tableau I.

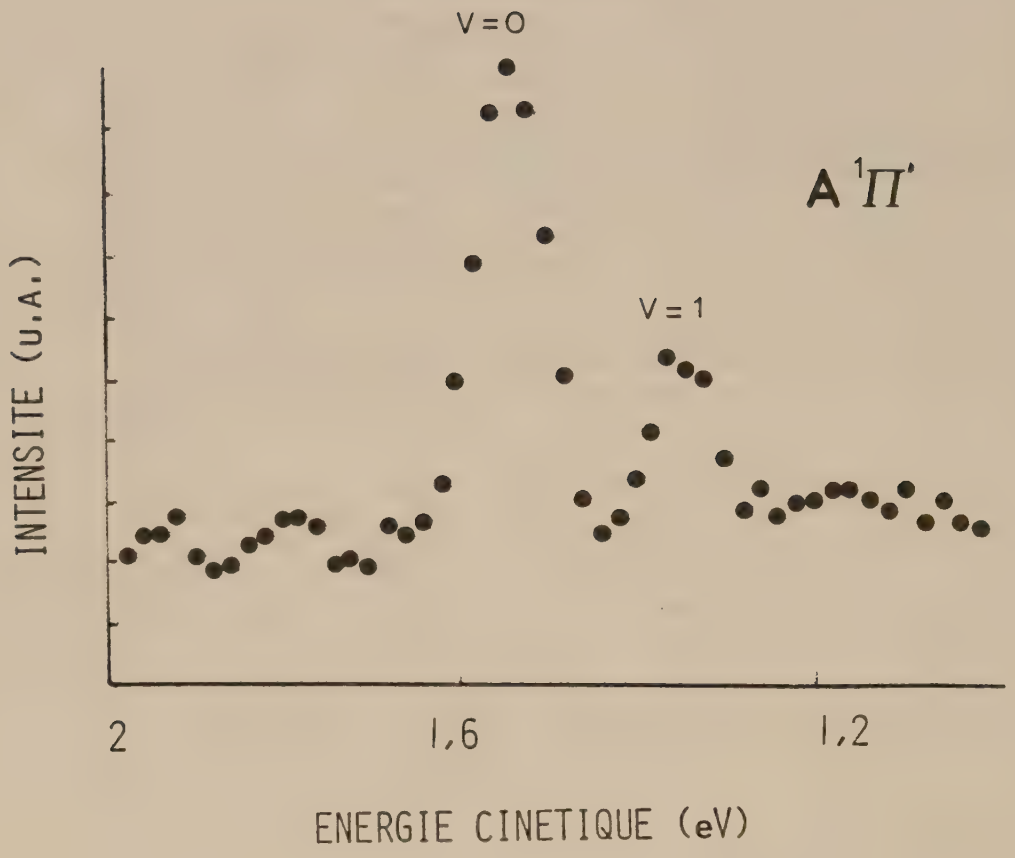


Figure C.10 : Spectre de photoélectron de NO^+ ($A^1\Pi$) pour une énergie de photon $h\nu$ = 19,806 eV. Conditions expérimentales idem figure n°9.

est le résultat de l'ajustement des pics existants par des gaussiennes dont les positions et hauteurs (leurs largeurs sont connues vu les conditions expérimentales) sont déterminées par une méthode de moindres carrés. Dans la région d'intérêt (correspondant aux états $b^3\Pi$ v = 0 et v = 1) un grand nombre d'états se superposent : $w^3\Delta$ v' = 0,1, $^3\Sigma^+$ v = 5,6,7. La décomposition du spectre est résumée dans le tableau I et les résultats sont à comparer à ceux de Edqvist et al. (réf. [15]) obtenus à partir de la raie HeI (584 Å). L'accord est très bon, compte tenu de notre résolution totale (100 meV). Pour cette série d'expériences les conditions expérimentales étaient les suivantes :

monochromateur : fente de sortie à 800 µm et faisceau diaphragmé à l'entrée, soit une résolution de ≃ 2 Å,

analyseur : énergie de passage fixée à 1 eV, soit une résolution de 75 meV.

Les résultats de la figure n°9 nous permettent de conclure que l'intensité du sommet du pic correspondant à $b^3\Pi$ v = 1, n'est affecté par ses voisins (à cause de la résolution insuffisante) que dans une proportion inférieure à 10 %. C'est pourquoi nous avons considéré que les spectres CIS établis à partir de ce pic, reflètaient la variation de la section efficace de $b^3\Pi$ v = 1 à 10 % près.

Une étude analogue a été faite pour les états $A^1\Pi$ v = 0 et v = 1 et est reportée dans la figure n°10. Dans ce cas, la densité d'états vibroniques présents est encore plus grande ($b'^3\Sigma^-$ v = 4,5,6,7 ; $A'^1\Sigma^-$ v = 3,4,5, $W'\Delta$ v = 2,3). Mais ces états ayant des sections efficaces assez faibles (à cause de la large distribution vibrationnelle) les spectres CIS reflètent là encore assez bien (à 20 % près) la section efficace de $A^1\Pi$ v = 0 et 1.

Les sections efficaces partielles sont reportées (en unités arbitraires) dans la figure n°11. Les observations

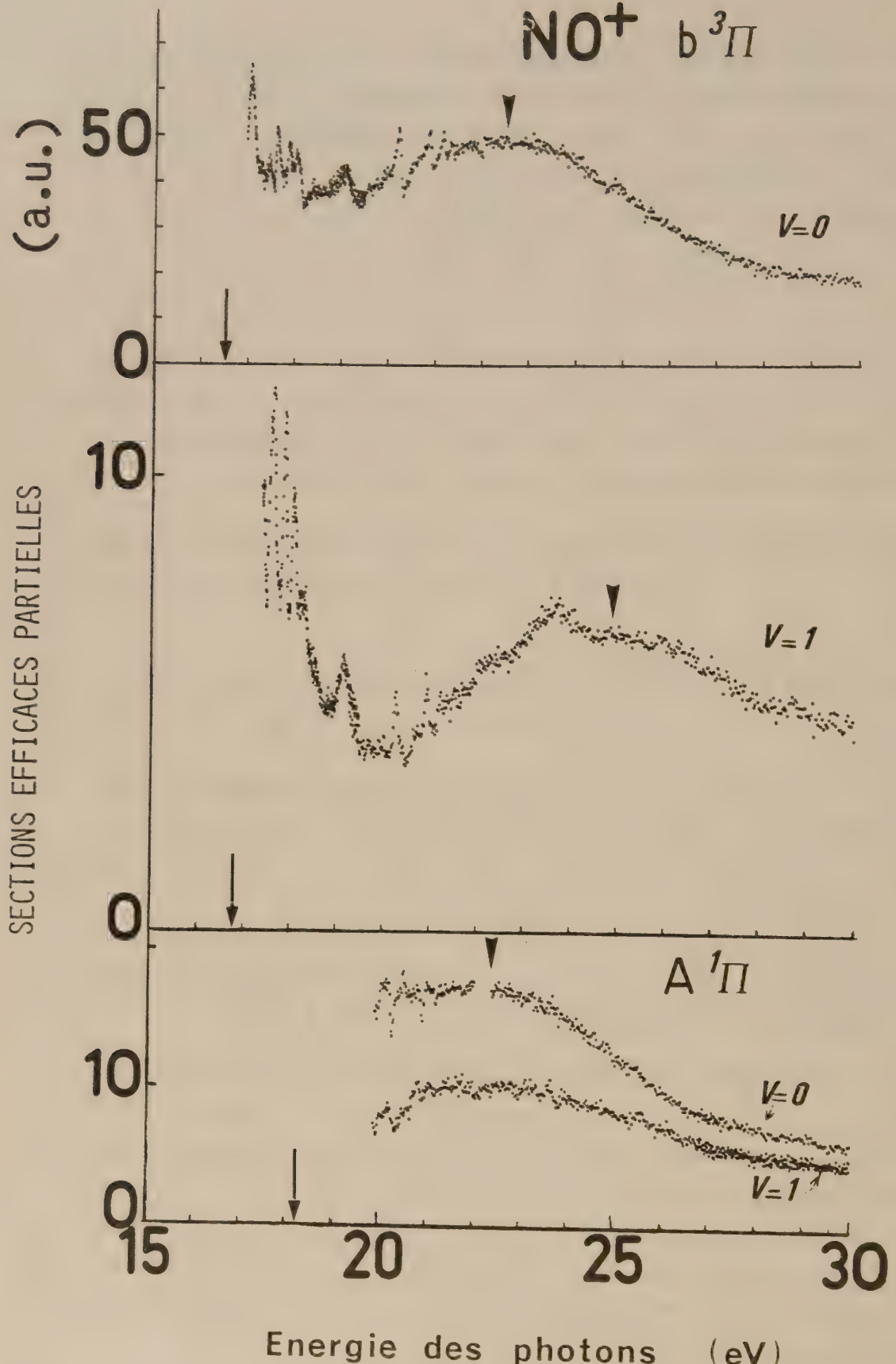


Figure C.11 : Courbes de sections efficaces partielles : production de NO^+ $b^3\Pi$ v = 0, v = 1, et $A^1\Pi$ v = 0, v = 1. Les unités verticales sont arbitraires, mais identiques pour toutes les courbes.

sont identiques à celles faites dans le cas de O_2^+ ($b^4\Sigma_g^-$ et $B^2\Sigma_g^-$) :

1) Existence d'une résonance de forme dans le canal $5\sigma^{-1}$,

2) Décalage en position (énergie de photon) de la résonance suivant le niveau de vibration de l'ion,

3) La localisation (en énergie de photon) de la résonancé est à peu près la même pour les états $^3\Pi$ et $^1\Pi$.

Détaillons maintenant ces trois points :

1) Localisation de la résonance : Contrairement au cas de l'oxygène, le sommet de la résonance est observé en dehors de structures d'autoionisation et peut se déterminer assez précisément. Dans le cas de $b^3\Pi$ $v = 0$: $E_r \simeq 22,5$ eV avec une largeur à mi-hauteur $\Gamma_r \simeq 6$ eV.

Dans le cas de $b^3\Pi$ $v = 1$, on peut déterminer de même $E_r \simeq 24,8$ eV et $\Gamma_r \simeq 6$ eV.

En ce qui concerne $A^1\Pi$, chaque niveau vibrationnel ($v = 0$ et $v = 1$) présente une nette résonance de forme, avec :

pour $v = 0$, $E_r \simeq 22$ eV
$v = 1$, $E_r \simeq 22,8$ eV

et des largeurs de résonance similaires à celles de $b^3\Pi$.

2) Décalage en position suivant le niveau vibrationnel de l'ion : Le même résultat que pour l'oxygène est trouvé : les courbes sont décalées vers les hautes énergies lorsqu'on augmente v. Ce résultat s'explique de manière identique, c'est-à-dire en termes de distance internucléaire d'équilibre, car le schéma proposé en 4.c s'applique également à NO pour lequel les distances d'équilibre sont les suivantes :

$R_e = 1,15$ Å (neutre) < $R_e = 1,17$ Å ($NO^+ b^3\Pi$) < $R_e = 1,19$ Å ($NO^+ A^1\Pi$)

Ces distances sont données par Edqvist et al. (réf. [15])

Nous avons confirmation très nette de cet effet dans le cas de $b^3\Pi$; par contre pour $A^1\Pi$, le décalage semble beaucoup moins net et est difficile à évaluer expérimentalement.

3) La comparaison de $b^3\Pi$ et $A^1\Pi$ est faite dans le paragraphe 6.

5.c. Comparaison des résultats expérimentaux

. Les seuls résultats expérimentaux concernant la section efficace partielle de $NO^+5\sigma^{-1}$, sont fournis par Southworth et al. (réf. [16]). Les auteurs ne présentent que l'état $b^3\Pi$ et non vibrationnellement résolu ; ils sont reportés dans la figure n°12. Nous avons normalisé nos résultats aux leurs, au point $h\nu$ = 22,5 eV (σ = 7,2 Mb).

Il y a accord qualitatif quant à l'existence d'une résonance de forme, mais sa position est différente (E_r = 24,3 eV au lieu de E_r = 22,5 eV pour nos résultats). Le désaccord provient sans doute d'une mauvaise mesure de l'état $c^3\Pi$ chez Southworth et al. En effet, pour obtenir la courbe $\sigma(E)$ (pour $b^3\Pi$) Southworth a mesuré à chaque énergie E les rapports de branchement des différents états ioniques possibles et a ensuite déduit des sections efficaces partielles en utilisant les résultats de photoionisation totale donnés en réf. [17]. Or la mesure qu'il déduit de $\sigma(E)$ pour $c^3\Pi$ est en net désaccord avec les résultats de Gustafsson et al. (réf. [18]) et Brion et al. (réf. [19]) et le désaccord avec nos résultats commence justement lorsque l'état $c^3\Pi$ est énergétiquement accessible (E ≡ 24 eV). Il est donc vraisemblable que dans leurs mesures, Southworth et al. sous-estiment le rapport de branchement vers l'état c.

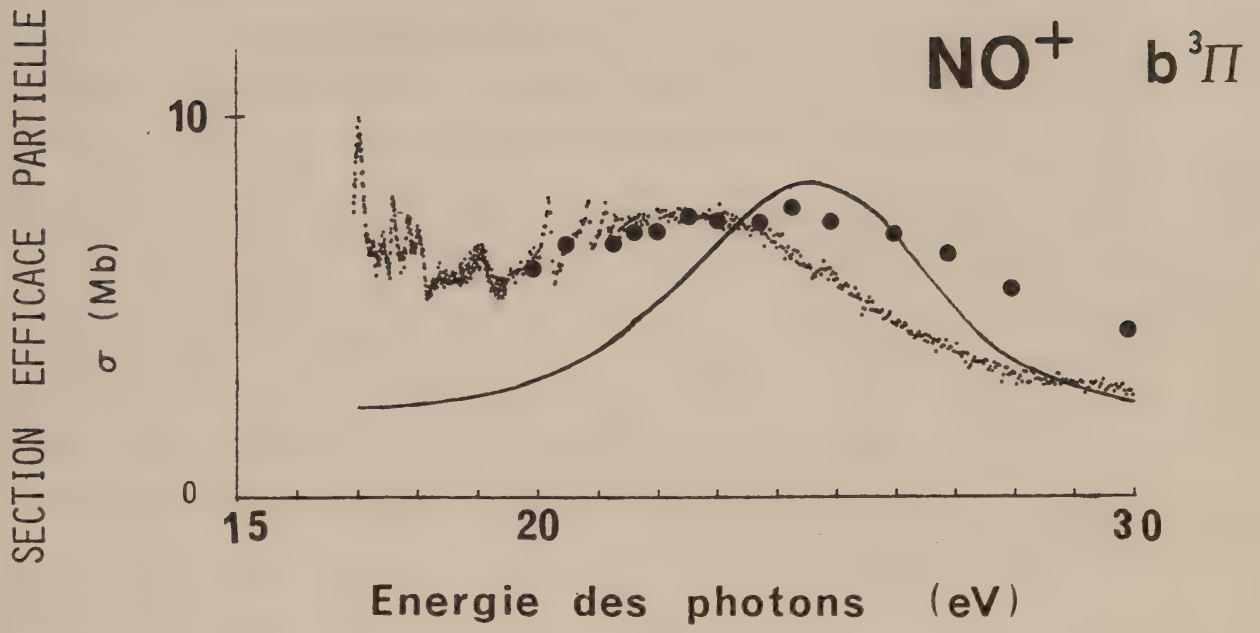


Figure C.12 : Comparaison de la section efficace $\sigma(b^3\Pi)$ avec les résultats de Southworth et al.●(réf. [16]). Traits pleins:calculs de Wallace et al.(ref 20)

Rappelons que nos résultats sont plus directs, puisqu'ils ne nécessitent pour obtenir une section efficace absolue, qu'une normalisation en un seul point.

. La figure n°12 comprend aussi les calculs théoriques effectués par Wallace et al. (réf. [20]) suivant la méthode MSM X_α déjà décrite. Ces calculs décomposent la section efficace de $b^3\Pi(5\sigma^{-1})$ en une contribution $\varepsilon\sigma$ et $\varepsilon\pi$; seule l'onde $\varepsilon\sigma$ montre un caractère résonnant : il s'agit donc bien d'une résonance de forme de type $\varepsilon\sigma$.

Compte tenu des approximations faites dans ce calcul, l'écart de 2,5 eV entre nos résultats et les calculs de Wallace et al. dans la position de la résonance n'est pas excessif. Notons que même si Wallace et al. ne donnent pas de section efficace partielle vibrationnellement résolue, il est tenu compte explicitement de la vibration dans leurs calculs, c'est-à-dire que les calculs des moments de transition sont moyennés sur R.

6.Role de la multiplicité

Expérimentalement nous trouvons que les résonances de forme sont situées à des *énergies de photon presque identiques* entre états de même configuration mais de multiplicité différente. C'est évident pour NO au vu de la figure n°11 : les résonances de forme présentes dans le canal $b^3\Pi$ et $A^1\Pi$ sont localisées aux alentours de 22 eV. En ce qui concerne O_2, considérons le niveau de vibration v = 2 de $b^4\Sigma_g^-$ et $B^2\Sigma_g^-$, pour lequel la structure d'autoionisation (à 21 eV) ne perturbe pas l'observation de la résonance de forme. On trouve :

$$E_r \simeq 21{,}9 \text{ eV } (b^4\Sigma_g^- \; v = 2)$$

$$E_r \simeq 21{,}8 \text{ eV } (B^2\Sigma_g^- \; v = 2).$$

Ce résultat expérimental est quelque peu surprenant ; en effet, nous avons vu que la position de la résonance de forme est avant tout décrite en terme d'énergie cinétique du photoélectron éjecté (voir figure n°1) ; or si nous considérons, en première approximation, que la seule différence entre états de même multiplicité réside dans la différence des seuils d'ionisation, alors les résonances de forme devraient être situées à la même *énergie cinétique du photoélectron*.

Dans ce modèle simple, on devrait donc trouver les résonances de forme décalées (sur une échelle d'énergie de photon) de la différence des seuils d'ionisation entre états de même multiplicité à savoir :

$\Delta E \simeq 2{,}1$ eV dans le cas de O_2

$\Delta E \simeq 1{,}8$ eV dans le cas de NO.

En toute rigueur il faudrait également tenir compte du fait que les distances d'équilibre ne sont pas tout à fait

identiques entre états de multiplicité différente, ce qui induit un déplacement de la résonance différent comme on l'a vu au §.4 ; mais cet effet ne saurait expliquer un écart aussi grand que 2 eV.

Ce modèle simple ne s'applique donc pas : c'est-à-dire qu' il ne faut pas traiter de manière identique des continua de multiplicité différente. Comme la seule différence (à part les seuils d'ionisation) réside dans les termes d'échange, nos résultats expérimentaux montrent la nécessité de prendre en compte l'échange de manière exacte. Le potentiel d'échange est plus attractif pour un état doublet que pour un état quartet (ou bien pour un état singulet que pour un état triplet) (réf. [20bis]), et par conséquent la résonance de forme est décalée vers le seuil d'ionisation lorsque la multiplicité diminue.

Les calculs théoriques (réfs [3-4-20]) traitent l'échange de manière identique entre états de multiplicité différente (le potentiel d'échange considéré est une moyenne) ; c'est la raison pour laquelle par exemple les calculs théoriques de Raseev et al. ne coïncident pas pour O_2^+ $B^2\Sigma_g^-$. La prise en compte exacte de l'échange aura pour conséquence d'éloigner la résonance du seuil de b, en même temps que de rapprocher celle de B.

Très récemment des calculs de Langhoff et al. (réf. [20bis]) ont montré que dans le cas de NO, la prise en compte de l'échange ramenait les deux résonances ($b^3\Pi$ et $A^1\Pi$) à la même énergie de photon, comme nous le trouvons expérimentalement.

II. IONISATION RESONNANTE A DEUX ELECTRONS : AUTOIONISATION ELECTRONIQUE

1. Aspects théoriques

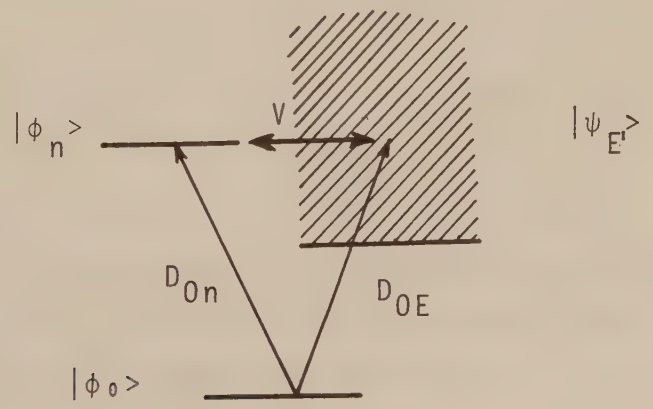
Il s'agit dans ce paragraphe de donner les grandes lignes de différentes approches théoriques (interaction de configuration, méthode du défaut quantique) qui permettent de rendre compte de l'autoionisation électronique et seront appliquées ensuite aux cas que nous avons étudiés : O_2, N_2. Les deux méthodes se prêtent aussi bien à des calculs ab-initio qu'à des calculs semi-empiriques où intervient un nombre plus ou moins grand de paramètres que l'on ajuste à partir des données expérimentales.

Dans une première partie nous nous intéressons à la méthode d'interaction de configurations introduite par Fano (réf. [21]).

1.a. Théorie de Fano et développement

1.a.1. Un état discret - un continuum (Fano)

Initialement Fano traite du cas le plus simple d'*un état neutre* en interaction avec *un continuum* :



On définit les états $|\varphi_o\rangle$ (état fondamental) et $|\varphi_n\rangle$ (état neutre excité), ainsi que les états du continuum $|\psi_{E'}\rangle$ qui sont états propres de l'hamiltonien H_o ; ce dernier ne tient compte des interactions e^--coeur seulement de manière moyennée.

On a : $\langle\varphi_n|H_o|\varphi_n\rangle = E_n$ et $\langle\psi_E|H_o|\psi_{E'}\rangle = E'\delta(E-E')$

Si l'on introduit l'interaction résiduelle de l'électron avec un électron du coeur (terme en $\frac{e^2}{r_{12}}$), l'hamiltonien devient H, et les états $|\varphi_n\rangle$ et $|\psi_{E'}\rangle$ sont couplés :

Soit $V_{E'} = \langle\psi_{E'}|H|\varphi_n\rangle$ l'élément de matrice traduisant ce couplage. Il faut alors décrire l'état d'énergie E par une combinaison linéaire de $|\varphi_n\rangle$ et des $|\psi_{E'}\rangle$, qui satisfasse l'équation de Schrödinger :

$$|\Psi_E\rangle = a(E)|\varphi_n\rangle + \int b_{E'}(E)|\psi_{E'}\rangle dE'$$

avec $H|\Psi_E\rangle = E|\Psi_E\rangle$

La résolution (réf. [21]) de cette équation détermine les coefficients a(E) et $b_{E'}(E)$, qui s'expriment en fonction de E, E', E_n, $V_{E'}$.

La section efficace d'absorption s'obtient alors par le carré du moment de transition :

$$\sigma_E = |\langle\varphi_o|\vec{e}.\sum_i \vec{r}_i|\Psi_E\rangle|^2$$

Tous calculs faits, on obtient :

$$\sigma_E = \sigma_a \frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} \qquad (1)$$

où les quantités introduites s'expriment en fonction de E, E_n, V_E et des moments de transition D_{on} et D_{oE} vers l'état discret et vers l'état du continuum non perturbé :

$$D_{on} = \langle\varphi_o|\vec{e}.\sum_i \vec{r}_i|\varphi_n\rangle$$

$$D_{oE} = \langle\varphi_o|\vec{e}.\sum_i \vec{r}_i|\psi_E\rangle$$

largeur de la résonance : $\Gamma = 2\pi |V_E|^2$

indice du profil : $q = \dfrac{D_{on}}{\left(\frac{1}{2}\pi\Gamma\right)^{1/2} D_{oE}}$

section efficace d'absorption en l'absence de $|\varphi_n\rangle$: $\sigma_a = D_{oE}^2$

énergie réduite : $\varepsilon = \dfrac{E-E_r}{\frac{1}{2}\Gamma}$ ($E_r = E_n$ est l'énergie de la résonance)

En toute rigueur, ce ne sont pas D_{on} et E_n qui interviennent mais D'_{on} et E'_n qui sont calculées à partir de l'état $|\varphi'_n\rangle$, état neutre perturbé par le continuum.

Avec un nombre réduit de paramètres (q, σ_a, E_r, Γ), on arrive à décrire l'interaction d'un état neutre avec un continuum. Un exemple est fourni dans le chapitre B, figure n°19, dans le cas de l'hélium :

$|\varphi_o\rangle$ est décrit par la configuration $1s^2$ et $|\varphi_n\rangle$ par 2s2p.

Comme $E_n \simeq 60$ eV et que le potentiel d'ionisation correspondant à $1s^{-1}$ est de 25 eV, $|\varphi_n\rangle$ interagit avec le continuum $He^+(1s)$, pour donner la courbe de section efficace de la figure n°19 (chapitre B). Le résultat de l'ajustement avec la formule (1) donne :

$q = -2,8$

$\Gamma = 0,038$ eV

$E_r = 60,17$ eV

σ_a n'est pas ajusté car nos données expérimentales sont en "unités arbitraires". De plus, il a été tenu compte de la largeur expérimentale :

$\Delta\lambda = 0,6$ Å (soit 170 meV).

1.a.2. Un état discret - plusieurs continua (Fano)

L'application rigoureuse de cette théorie est très restreinte dans les molécules car on a rarement un seul continuum en interaction avec un seul état neutre. Il est cependant possible de prolonger la théorie au cas *d'un état neutre* en interaction avec *plusieurs continua* (Fano, Cooper, réf. [21-22]) : à partir des états du continuum ψ_{jE} (j = 1 à m) diagonalisant H_o (même notation que §.1.a.1), on construit une nouvelle base orthonormée ($|\psi_E^{\alpha}>$) qui vérifie :

$$|<\psi_E^{\alpha}|H|\varphi_n>|^2 = \sum_j |<\psi_{jE}|H|\varphi_n>|^2 \qquad \text{si } \alpha = \alpha_o$$

$$= 0 \qquad \text{si } \alpha \neq \alpha_o$$

où α_o est défini par : $|\psi_E^{\alpha_o}> = \sum_j C_j^{\alpha_o}(E)|\psi_{jE}>$

$$C_j^{\alpha_o}(E) = \frac{<\psi_{jE}|H|\varphi_n>}{\left(\sum_j |<\psi_{jE}|H|\varphi_n>|^2\right)^{1/2}}$$

Le changement de base revient à "*rassembler*" toute l'*interaction* sur $|\psi_E^{\alpha_o}>$, appelé le continuum interactif, et à l'annuler sur les autres $|\psi_E^{\alpha}>$(continua non interactifs). On peut alors traiter le continuum interactif comme précédemment et la formule donnant l'absorption devient :

$$\sigma_T(E) = \sigma_a \frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} + \sigma_b \qquad (2)$$

contribution du continuum interactif

contribution des continua non interactifs :

$$\sigma_b = \sum_{\alpha \neq \alpha_o} |<\psi_E^{\alpha}|\vec{e}.\sum_i \vec{r}_i|\varphi_n>|^2$$

On peut définir un autre état $|\psi_E^{\alpha_1}>$, analogue à $|\psi_E^{\alpha_o}>$ mais qui "*rassemble*" tout le moment de *transition direct* et l'annule sur les autres :

$$|\psi_E^{\alpha_1}> = \sum_j C_j^{\alpha_1}(E)|\psi_{jE}> \text{ avec } C_j^{\alpha_1}(E) = \frac{<\psi_{jE}|\vec{e}.\sum_i \vec{r}_i|\varphi_o>}{\left(\sum_j |<\psi_{jE}|H|\varphi_o>|^2\right)^{1/2}}$$

Il est commode d'introduire l'intégrale de recouvrement ρ entre $|\psi_E^{\alpha_o}>$ et $|\psi_E^{\alpha_1}>$:

$$\rho = <\psi_E^{\alpha_o}|\psi_E^{\alpha'}>$$

On a alors les relations, en posant comme précédemment $D_{on} = <\varphi_o|\vec{e}.\Sigma\vec{r}_i|\varphi_n>$ et $D_{oE} = <\varphi_o|\vec{e}.\sum_i \vec{r}_i|\psi_E^{\alpha_1}>$:

$$\Gamma = 2\pi|V_E|^2 \quad (\text{avec } V_E = <\psi_E^{\alpha}|H|\varphi_n>)$$

$$q = \frac{D_{on}}{\left(\frac{1}{2}\pi\Gamma\right)^{1/2} \rho D_{oE}}$$

(en toute rigueur c'est le moment de transition D'_{on} vers l'état neutre perturbé par le continuum qu'il faut considérer)

$$\rho^2 = \frac{\sigma_a}{\sigma_a+\sigma_b}$$

Ces relations sont identiques à celles trouvées précédemment si l'on a $\rho = 1$, ce qui est le cas si l'on a un seul continuum (donc $\sigma_b = 0$!).

1.a.3. Plusieurs états discrets - plusieurs continua (Mies)

L'étape suivante consiste à considérer le cas de plusieurs états neutres en interaction avec plusieurs continua, ce qui est le cas général. Lorsque les états neutres sont suffisamment espacés, ou bien que les interactions responsables de l'autoionisation ne sont pas du même type (par exemple interaction électrostatique dans un cas et spin-orbite

dans l'autre), les résonances peuvent être considérées comme indépendantes et la section efficace totale est la simple superposition de sections efficaces décrites selon la formule (2). Lorsque les résonances sont causées par le même type d'interaction avec le continuum du coeur ionique, et qu'elles sont suffisamment rapprochées, on ne peut plus les considérer comme indépendantes : elles sont perturbées une première fois par le continuum, puis une deuxième fois par le fait que le continuum est lui-même perturbé par les autres résonances ; elles se perturbent mutuellement via le continuum et la formule (2) se complique de termes croisés. En utilisant un formalisme d'interaction de configuration généralisée, Mies (réf. [23]) traite du cas de résonances qui se recouvrent.

1.a.4. Sections efficaces partielles (Starace)

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que des sections efficaces totales, et il est intéressant maintenant de savoir comment se traduit l'interaction continuum-état discret dans chaque canal partiel. A partir de la théorie développée par Fano (réf. [21]), Starace (réf. [25]) aboutit, dans le cas d'un état discret et de plusieurs continua, à une formule analogue à celle de Fano. L'état "rassemblant" toute l'interaction avec l'état discret est appelé $|1E\rangle$, la base orthonormée étant $|\lambda E\rangle$. Le canal d'observation est μ : il rassemble un jeu de nombres quantiques caractérisant le comportement asymptotique de l'état considéré ; expérimentalement on détecte un ensemble P de tels canaux : $\mu \in P$. L'état final $|\mu E\rangle$ d'énergie E dans le canal μ est développé sur la base $|\lambda E\rangle$.

Starace introduit alors $\alpha(\mu E)$ quantité complexe qu'il est commode d'écrire $\rho_\mu e^{i\delta_\mu}$: ρ_μ mesure la fraction du moment de transition dipôlaire $\langle\varphi_o|\vec{e}.\sum_i \vec{r}_i|\mu E->_o$ qui passe à travers l'état $|1E\rangle$ (l'indice 0 indique qu'il s'agit d'un état calculé

sans tenir compte de l'interaction discret-continuum) et δ_μ est un terme de déphasage qui résulte des différents déphasages δ_j dus à l'interaction avec le coeur des différents états propres continuum composant μ. Dans ces conditions, la formule donnant les sections efficaces partielles, en remplaçant $\alpha(\mu E)$ par $\rho_\mu e^{i\delta_\mu}$ comme le font Eland et al. (réf. [24]) devient :

$$\sigma_\mu = \sigma_{c\mu}\left\{1 + \frac{\rho_\mu^2}{1+\varepsilon^2}\left[q^2+1+\frac{2}{\rho_\mu}\left((q\varepsilon-1)\cos\delta_\mu-(q+\varepsilon)\sin\delta_\mu\right)\right]\right\} \quad (3)$$

où q est le paramètre de Fano (déterminé dans la section efficace totale) et ε est l'énergie réduite $\frac{E-E_r}{\frac{1}{2}\Gamma}$; $\sigma_{c\mu}$ est la section efficace partielle en l'absence de la résonance ($\sigma_\mu \to \sigma_{c\mu}$ quand $\varepsilon \to \pm\infty$).

Cette formule (3) est plus compliquée que la formule (2) qui décrit la section totale, cependant, comme l'ont montré Eland et al., elle est du même type. Il est donc possible d'ajuster des paramètres q_e et ρ_e à partir de la formule (2) appliquée au cas d'une section efficace partielle, mais les paramètres ainsi obtenus n'ont pas de signification physique directe ; il faut les relier aux paramètres physiques du système qui sont ceux de la formule (3) : q, $\sigma_{c\mu}$, δ_μ, ρ_μ. C'est ce qui est fait en annexe C.1.

D'un point de vue expérimental, on sélectionne, comme nous l'avons vu, un ensemble P rassemblant plusieurs continua μ : par exemple on ne sélectionne que l'énergie cinétique du photoélectron, donc on ne distingue pas les continua correspondant à différents moments angulaires ($\varepsilon\sigma$, $\varepsilon\pi$). Cependant dans certains cas, on peut négliger la rotation des molécules (l'autoionisation est très rapide), ainsi que certaines ondes partielles qui participent de manière peu importante au continuum d'ionisation : par exemple dans l'ionisation $O_2+h\nu \to O_2^+(b^4\Sigma_g^-)+e^-(\varepsilon\sigma_u,\varepsilon\pi_u)$, l'onde $\varepsilon\sigma_u$ l'emporte aux faibles énergies cinétiques (2 eV) à cause de la résonan-

ce de forme $\varepsilon\sigma_u$. Dans ces conditions, on peut considérer que P se réduit à {μ} : on a un continuum détecté unique et l'on peut appliquer la formule (3) pour reproduire une section efficace partielle expérimentale.

1.a.5. Autoionisation électronique et vibration (Smith)

En se plaçant dans l'hypothèse formulée précédemment, Smith (réf. [26])a étudié l'influence de la *vibration*, dans l'autoionisation d'un état discret, vers un même continuum électronique (mais avec différents niveaux de vibration de l'ion).

Si l'on néglige la variation du moment de transition direct avec R (distance internucléaire) et dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut factoriser $\langle\varphi_o|\vec{e}.\Sigma\vec{r}_i|\mu E\rangle_o$ en ${}^e\langle\varphi_o|\vec{e}.\varepsilon\vec{r}_i|\mu E\rangle_o^e\langle\chi_v^o|\chi_v^{\mu\varepsilon}\rangle$ où l'indice e signifie électronique et $|\chi\rangle$ représente une fonction d'onde vibrationnelle.

De même, si l'on néglige la dépendance en R des éléments de matrice responsables de l'autoionisation, $\alpha(\mu E)$ peut se factoriser en une partie électronique $\alpha(\mu E)^e$ et une partie vibrationnelle $\dfrac{\langle\chi_o|\chi_v^n\rangle\langle\chi_v^n|\chi_v^u\rangle}{\langle\chi_o|\chi_v^u\rangle}$.

En utilisant les facteurs de recouvrement vibrationnel $F_{\alpha\beta} = \langle\chi_\alpha|\chi_\beta\rangle$, on obtient donc :

$$\alpha(\mu E) = \frac{F_{on}F_{n\mu}}{F_{o\mu}}\ \alpha(\mu E)^e$$

(μ étiquette un niveau de vibration quelconque de l'ion dans un état électronique donné).

Il suffit donc de remplacer dans (3), ρ_μ par $\rho_\mu^e \dfrac{F_{on}F_{n\mu}}{F_{o\mu}}$, δ_μ par δ_μ^e et $\sigma_{c\mu}$ par $\sigma_{c\mu}^e$ (où $\sigma_{c\mu} = F_{o\mu}^2\sigma_{c\mu}^e$).

On obtient alors :

$$\sigma_\mu = \sigma^e_{c\mu}\left[F^2_{o\mu} + \frac{F^2_{on}F^2_{n\mu}}{1+\varepsilon^2}\rho^{e^2}_\mu\left(q^2+1+\frac{2F_{o\mu}}{F_{on}F_{n\mu}\rho^e_\mu}\left((q\varepsilon-1)\cos\delta^e_\mu - (q+\varepsilon)\sin\delta^e_\mu\right)\right)\right]$$

que l'on peut écrire :

$$\sigma_\mu - \sigma_{c\mu} = \sigma^e_{c\mu}\frac{F^2_{on}F^2_{n\mu}\rho^{e^2}_\mu}{1+\varepsilon^2}\left[q^2+1+\frac{2F_{o\mu}}{F_{on}F_{n\mu}\rho^e_\mu}\left((q\varepsilon-1)\cos\delta^e_\mu - (q+\varepsilon)\sin\delta^e_\mu\right)\right] \qquad (4)$$

Dans le cas où $F_{o\mu}$ est faible, la partie de la section efficace partielle due à la résonance (c'est-à-dire $\sigma_\mu - \sigma_{c\mu}$) est proportionnelle à $F^2_{o\mu}F^2_{n\mu}$, qui est le résultat de Smith (réf. [26]). Le profil de la courbe de section efficace partielle devient alors lorentzien comme le soulignent également Woodruff et al. (réf. [27]) :

$$\sigma_\mu - \sigma_{c\mu} \simeq \sigma^e_{c\mu}\rho^{e^2}_\mu F^2_{on}F^2_{n\mu}\left(\frac{(q^2+1)}{1+\varepsilon^2}\right)$$

Ce point est important ; il signifie que l'autoionisation d'un état neutre peut donner naissance à des profils complètement différents dans les sections efficaces partielles vibrationnelles d'un même état électronique, sans pour autant que la factorisation Franck-Condon (qui n'est possible, rappelons-le, que si les éléments de matrice mis en jeu ne dépendent pas de R), ne puisse être *appliquée*.

Loin de la résonance ($\varepsilon \to \pm\infty$), la contribution de la résonance à la section efficace est nulle et $\sigma_\mu \to \sigma^e_{c\mu}F^2_{o\mu}$, ce qui ne traduit rien d'autre que le principe Franck-Condon.

1.a.6. Sections partielles : calcul explicite (Durup)

Comme nous l'avons déjà souligné, en physique moléculaire, la situation d'une seule résonance isolée est assez rare, à cause du grand nombre d'états électroniques existants avec chacun une distribution vibrationnelle plus ou moins étendue, donnant lieu à autant de séries de Rydberg . Aussi est-il intéressant de traiter le cas de plusieurs résonances et plusieurs continua en donnant les sections efficaces partielles. C'est ce qu'à fait J. Durup (réf. [28]) en donnant un calcul explicite des sections efficaces totales et *partielles* dans le cas de deux résonances interagissant avec plusieurs continua (calculs effectués à partir du formalisme développé par Mies).

Section efficace totale. Les calculs font intervenir les paramètres suivants : q_1, q_2, Γ_1, Γ_2, ε_1, ε_2, σ_1, σ_2, qui ont des significations tout à fait analogues au cas de résonances isolées, mais qui s'expriment à l'aide d'éléments de matrice faisant intervenir les deux continua interactifs $|C_1\rangle$, $|C_2\rangle$, un pour chaque résonance. A ces huit paramètres vient s'ajouter, dans la section efficace totale, un terme constant σ_b dû aux continua non interactifs. Enfin, un dixième paramètre α, défini par $\cos\alpha = \langle C_1|C_2\rangle$, caractérise le recouvrement des deux continua interactifs : si les deux résonances n'interagissent pas entre elles par l'intermédiaire des continua, on obtient $\cos\alpha = 0$: les deux continua sont orthogonaux et la formule donnant la section efficace totale est la somme de deux formules du type (2).

Mais dans le cas général, $\cos\alpha \neq 0$ et la section efficace totale est une fraction rationnelle du type $\frac{P^{(4)}(E)}{Q^{(4)}(E)}$, rapport de polynomes de degré 4 en E. L'espace vectoriel des fractions rationnelles de ce type, est de dimension 9 ; or nous devons ajuster dix paramètres avec

les données expérimentales : il y a donc *indétermination*. Il est nécessaire soit d'avoir une donnée supplémentaire, soit de faire une hypothèse physique, pour lever l'indétermination.

Sections efficaces partielles. Comme précédemment (cf. Starace et al. réf. [25]), μ rassemble l'ensemble des états détectés. Le continuum interactif avec la résonance 1 est noté $|C_{\mu_1}>$ et celui avec la résonance 2, $|C_{\mu_2}>$. On définit à nouveau le recouvrement des deux continua par $\cos\theta = <C_{\mu_1}|C_{\mu_2}>$. Un cas intéressant est celui où $\theta = 0$, c'est-à-dire lorsque les deux continua interactifs sont identiques : c'est le cas où les résonances sont couplées au même continuum. En particulier, si l'appareil de détection sélectionne un continuum μ unique (noté $|C_j>$), c'est à dire confondu avec un état propre $|\psi_{jE}>$ (j donné), on aura $\theta = 0$. Nous avons vu que, moyennant certaines approximations, on peut se placer dans ce cas en sélectionnant l'énergie cinétique du photoélectron avec une résolution meilleure que l'espacement vibrationnel des niveaux de l'ion. Dans ce cas, la formule donnée par J. Durup se simplifie pour ne faire plus intervenir que les paramètres suivants :

σ_1	q_1
σ_2	q_2
Γ_1	E_{r_1}
Γ_2	E_{r_2}
	α

(paramètres déterminés par la section totale),
et les nouveaux paramètres décrivant la section partielle :

$$\sigma_{ja} = <C_j|\vec{e}.\sum_i \vec{r}_i|\varphi_o>$$

σ_{jb} fond continu dû aux continua non interactifs :

$$\sigma_{ja} + \sigma_{jb} = \sigma_{jc} = <\psi_{jE}|\vec{e}.\sum_i \vec{r}_i|\varphi_o>$$

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_{j1} &= 2\pi |\langle C_{j1}|H|\varphi_1\rangle|^2 \\ \Gamma_{j2} &= 2\pi |\langle j_2|H|\varphi_2\rangle|^2 \end{aligned}\right\} \text{ largeurs "}\textit{partielles}\text{" de chaque résonance}$$

Cependant la largeur de chaque état (liée à sa durée de vie) sera $\Gamma_{1,2} = \sum_j \Gamma_{j1,2}$ et c'est *cette* grandeur (qui seule a un sens physique) qui détermine la largeur du profil, dans chaque voie partielle (j), et dans la section totale. La signification des autres paramètres (σ_{ja} et σ_{jb}) est tout à fait analogue aux cas exposés précédemment.

La formule donnant la section efficace partielle en fonction de E se présente sous la forme :
$\sigma_j(E) = c + \frac{P^{(3)}(E)}{Q_o^4(E)}$ (5), où $Q_o(E)$ est un polynome de degré 4 connu (i.e. fonction de Γ_1, Γ_2, E_{r_1}, E_{r_2}, α). On obtient donc que l'espace vectoriel des paramètres est de dimension 5. Or la formule ne dépend que de quatre paramètres : il y a donc cette fois *surdétermination*, à cause de l'hypothèse $\theta = 0$ qui élimine un paramètre. On peut donc "lever" l'indétermination présente dans la détermination des paramètres décrivant la section totale. Ou bien l'on peut confirmer une éventuelle hypothèse physique formulée dans le paragraphe précédent, en jugeant de la qualité de l'ajustement d'une section efficace partielle par la formule (5). C'est ce que nous avons fait dans l'oxygène (sections partielles : $b^4\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3) et que nous exposons en 3.a.

1.b. Méthode du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT)

1.b.1. Bref historique

Nous ne rentrons pas ici dans le détail de la théorie mais tentons d'en dégager les idées directrices. Contrairement à la méthode d'interaction de configuration, on essaie ici de construire directement la fonction d'onde

du continuum. L'idée essentielle est de réaliser une partition de l'espace en deux régions : près du coeur ionique et loin du coeur ionique où les effets induits par le coeur sur l'électron sont différents.

Historiquement, Seaton (1955, réf. [29]) a eu le premier l'idée de prolonger une information obtenue à partir des états de Rydberg (le défaut quantique) à l'état du continuum vers lequel ils convergent ; nous allons voir que cette idée est la même que celle énoncée précédemment.

C'est Fano (1970, réf. [30]) qui a prolongé la MQDT au traitement des molécules. La MQDT s'avère être un outil puissant non seulement pour traiter l'autoionisation électronique mais aussi l'autoionisation vibrationnelle (étude de H_2 par Jungen et al., réf. [31]) ainsi que la prédissociation (A. Giusti, réf. [32]) des molécules.

1.b.2. Les grandeurs intervenant en MQDT

Considérons la région contenant le coeur ionique : dans cette région les électrons (de Rydberg ou bien du continuum) sont soumis à de fortes interactions avec le coeur. Ces interactions se traduisent au niveau des observables accessibles par l'expérience, par :

- Existence d'un défaut quantique pour les états de Rydberg,

- Interaction avec des états neutres pour le continuum : structures d'autoionisation dans les sections efficaces.

On sait en effet que pour un atome hydrogénoïde, les niveaux d'énergie des membres d'une série de Rydberg sont donnés par la formule $E_n = E^+ - \frac{R}{n^2}$, E^+ est le potentiel d'ionisation de l'état de l'ion, limite de la série. R est la constante de Rydberg.

Mais lorsqu'il s'agit de cas non hydrogénoïdes, la formule devient $E_n = E^+ - \frac{R}{(n-\mu)^2}$ où μ est le défaut quantique.

Lorsque les interactions e^--coeur sont faibles, l'électron est peu pénétrant et tout se passe comme s'il subissait un potentiel créé par une charge +e (les autres électrons écrantent le noyau) et le défaut quantique est proche de zéro. Dans le cas d'interactions fortes (électron pénétrant), le défaut quantique peut atteindre des valeurs supérieures à 1.

En fait, la possibilité de pénétration (i.e. d'interaction) de l'électron dans le coeur est fonction du nombre de précurseurs, c'est-à-dire d'orbitales de même symétrie que celle de l'électron. Ainsi les électrons "s" sont-ils plus pénétrants que les électrons "d" par exemple.

On a donc $\mu_s > \mu_p > \mu_d \simeq 0$.

En partitionnant l'espace en deux régions, on voit qu'on peut traiter de manière identique (et globale), toute une série de Rydberg et son continuum adjacent, seules les conditions asymptotiques dans la région externe sont différentes (mais on a vu que les grandeurs physiques sont déterminées dans la région interne). Il reste maintenant à savoir quelle grandeur physique prolonge le défaut quantique dans le cas du continuum. Pour répondre à cette question, détaillons la fonction d'onde radiale de l'électron dans le cas d'une seule voie.

1.b.3. Cas d'une seule voie

Dans la région externe, le potentiel est le potentiel coulombien créé par une charge +e, et la fonction d'onde est une combinaison linéaire de deux fonctions dites "de

Coulomb" f_ℓ et g_ℓ (qui sont deux solutions particulières du problème d'une particule placée dans un champ strictement coulombien). f_ℓ est régulière à l'origine ($r = 0$) et g_ℓ a un comportement asymptotique sinusoïdal, déphasée de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à f_ℓ. On a donc :

$$\varphi_\ell(r,\nu) = f_\ell(r,\nu)\cos\delta - g_\ell(r,\nu)\sin\delta$$

où ν est la variable (réelle ou imaginaire) $(-2\varepsilon)^{-1/2}$ et $\varepsilon = E - E^+$.

Le comportement asymptotique de f_ℓ et g_ℓ est le suivant :

$$f_\ell \xrightarrow[r\to+\infty]{} u_\ell \sin\pi\nu - v_\ell e^{i\pi\nu}$$

$$g_\ell \xrightarrow[r\to+\infty]{} -u_\ell \cos\pi\nu + v_\ell e^{i\pi(\nu+1/2)}$$

où

$$u_\ell \propto e^{r/\nu}$$

$$v_\ell \propto e^{-r/\nu}$$

Vu le comportement de u_ℓ et v_ℓ, pour que l'on ait un *état lié*, il faut nécessairement annuler dans φ_ℓ, le coefficient de u_ℓ (qui diverge) ; on obtient ainsi la condition :

$$\sin(\pi\nu+\delta) = 0$$

d'où $\pi\nu = n\pi - \delta$ soit $\boxed{\varepsilon = \dfrac{-R}{\left(n-\frac{\delta}{\pi}\right)^2}}$

Par identification avec la formule de Rydberg, on trouve le résultat très simple, que $\boxed{\delta = \pi\mu}$ où μ est le défaut quantique.

Dans le cas d'un état non lié (énergie positive), φ_ℓ admet le comportement asymptotique suivant :

$$\boxed{\varphi_\ell \xrightarrow[r\to+\infty]{} \sqrt{\frac{2}{k\pi}} \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \sigma_\ell + \delta\right)}$$

où σ_ℓ est le déphasage coulombien et $k = \sqrt{2\varepsilon}$.

On voit que δ (= $\pi\mu$) est le déphasage non coulombien ($\neq \sigma_\ell$) qui apparait dans φ_ℓ ; il est dû à la diffusion de l'électron par le coeur.

La figure n°13 (tirée de la référence [33]) illustre l'existence du déphasage δ. En général, μ varie très peu avec l'énergie et l'on peut extrapoler sa valeur au continuum et donc déterminer, à partir d'une série de Rydberg, le déphasage $\pi\mu$ caractérisant l'état du continuum adjacent à la série.

Une série de Rydberg associée à son continuum adjacent est appelée voie en terme de la MQDT. Une voie est donc caractérisée par son défaut quantique μ. Nous avons étudié jusqu'ici le cas d'une seule voie.

1.b.4. Plusieurs voies en interaction

Le cas intéressant est bien sûr celui de *plusieurs voies* en interactions mutuelles, pouvant donner naissance à :

- perturbation de séries (cas voies fermées + voies fermées),
- autoionisation (voies fermées + voies ouvertes),
- diffusion inélastique (voies ouvertes).

La force de la MQDT est de proposer un traitement unifié (réf. [33]) de ces différents cas, les conditions asymptotiques (fermeture ou ouverture des voies) n'étant introduites qu'en fin de calcul.

Considérons le cas de l'autoionisation électronique et vibrationnelle (molécules diatomiques) (A. Guisti, H. Lefebvre-Brion, réf. [34]) traité par la MQDT.

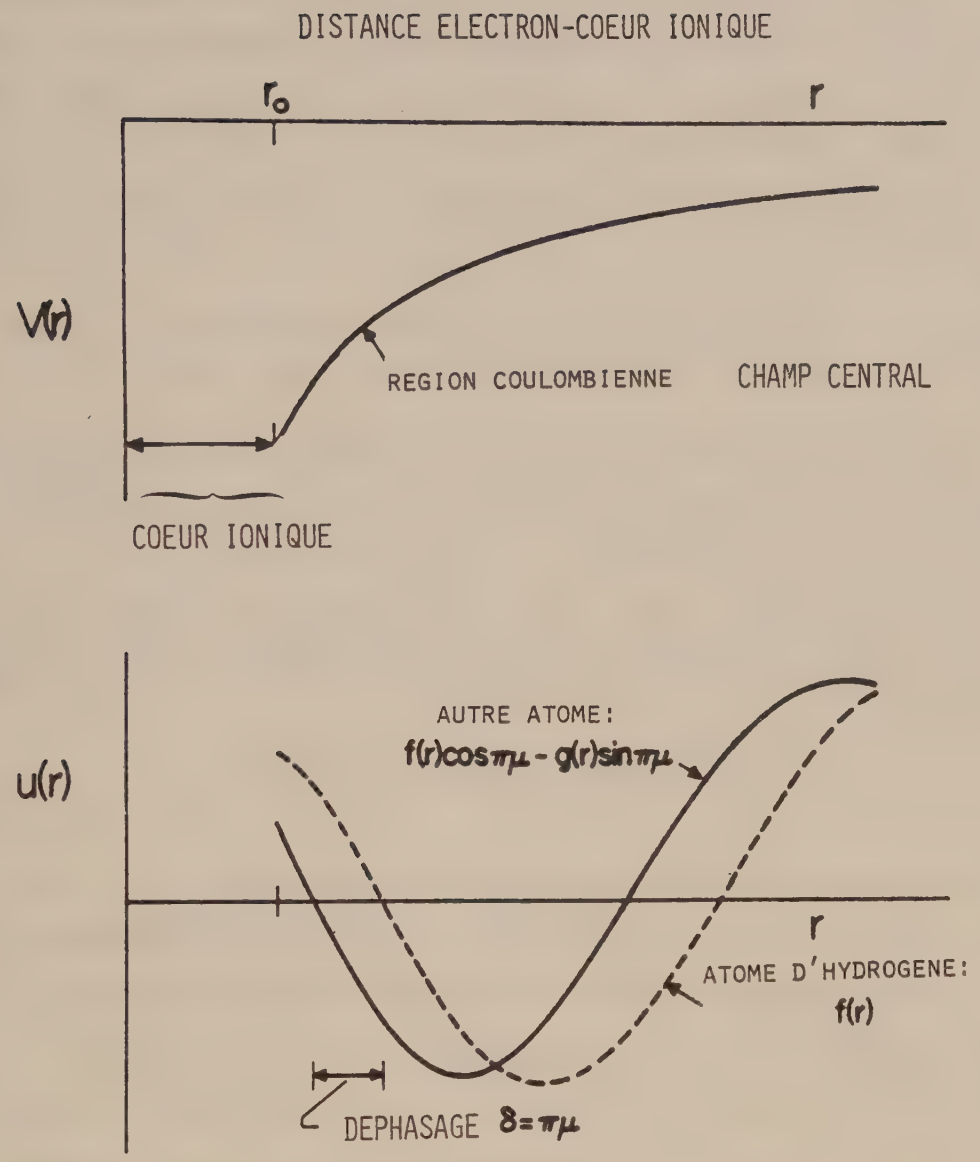


Figure C.13 : Le déphasage δ est induit par la diffusion de l'électron par le coeur ionique.

Dans la région externe, une voie (état électronique i, niveau de vibration v) a pour fonction d'onde :

$$\psi_v^i = \chi_v^i \phi^i \Big(f_\ell(\nu_i, r)\cos\pi\mu_i(R) - g_\ell(\nu_i, r)\sin\pi\mu_i(R) \Big) \qquad (6)$$

où R est la distance internucléaire ; $\mu_i(R)$ le défaut quantique ; ν_i défini par $\nu_i = \left[-2(E-E_i^+)\right]^{-1/2}$; ϕ^i est la fonction d'onde caractérisant le coeur ionique ; χ_v^i est la fonction d'onde de vibration du coeur dans l'état i.

L'interaction électronique de deux voies i et j, se traduit par l'existence d'éléments de matrice $V_{e\ell}^{ij}(R) = \langle \phi^i \phi_{\nu_i}^i | H_{int} | \phi^j \phi_{\nu_j}^j \rangle$ non nuls, où $\phi_{\nu_i}^i$ est cette fois la fonction d'onde de l'électron dans la région interne où ont lieu les interactions. En tenant compte de la vibration on écrit :

$$V_{vv'}^{ij} = \int \chi_v^i(R) V_{e\ell}^{ij}(R) \chi_{v'}^i(R) dR$$

Le mélange de configuration induit par les termes $V_{vv'}^{ij}$, entre les voies (i,v) et (j,v') a pour conséquence que les nouveaux états propres $|\psi_\alpha\rangle$ sont maintenant des combinaisons linéaires de ceux du type (6), avec introduction d'un déphasage η_α qui s'additionne aux $\pi\mu_i(R)$. L'état $|\psi_E\rangle$ d'énergie E, correspondant à un canal d'observation sera obtenu comme combinaison linéaire des $\psi_\alpha(E)$, en imposant les conditions aux limites "ad-hoc" (i.e. état lié ou non). Ces équations déterminent des solutions étiquetées par ρ sur lesquelles on développe $|\psi_E\rangle$: $|\psi_E\rangle = \sum_\rho C_\rho |\rho\rangle$ et l'on obtient le moment de transition $(\varphi_o, v = 0) \rightarrow i,v$ comme :

$$D_v^i(E) = \Big(\sum_\rho C_\rho \langle \rho | \Big) | \vec{r} | \varphi_o, v = 0 \rangle$$

C'est donc seulement à la fin du calcul MQDT, lorsque l'on impose les conditions aux limites qu'apparaît la distinction entre état lié et état du continuum. La dépendance en R du défaut quantique μ_i est responsable de l'autoionisation

vibrationnelle entre deux canaux vibrationnels d'un même état électronique ; si μ^i ne dépend pas de R la contribution, dans le calcul de D_v^i, des états $|\rho>$ correspondant à un niveau de vibration v' différent de v, est nulle ; en effet, cette contribution fait intervenir des recouvrements du type :

$$\int \chi_v^i(R) \begin{cases} \cos(\pi\mu_i+\eta_\alpha)\chi_{v'}^i(R)dR \\ \sin(\pi\mu_i+\eta_\alpha) \end{cases}$$

qui sont nuls dès que μ_i = cte et $v' \neq v$ en vertu des propriétés des fonctions d'onde vibrationnelles χ_v^i. La MQDT fait donc intervenir un nombre restreint de paramètres, fonctions du nombre de voies et non du nombre d'états et qui peuvent être connus par ailleurs ou bien déterminés par ajustement aux résultats expérimentaux. Ces paramètres sont :

- les différents défauts quantiques μ_i et éventuellement leurs dérivées $\frac{\partial\mu_i}{\partial R}$,

- les potentiels d'ionisation E_i^+ (en général pris à partir de l'expérience),

- les termes d'interactions $V_{e\ell}^{ij}$ électroniques,

- les moments de transition dipôlaire électronique $D^i(E) = <\phi^i\phi_{\varepsilon_i}^i|r|\varphi_o>$.

Tous ces paramètres ont été considérés jusqu'à présent comme indépendants de l'énergie dans les calculs MQDT moléculaires.

Ce formalisme a été appliqué par A. Guisti et H. Lefebvre-Brion (réf. [35]) à nos résultats sur l'oxygène (autoionisation de $B^2\Sigma_g^-,n\sigma_\mu$ vers $b^4\Sigma_g^-$) exposés au §.2, ainsi que par M. Raoult et al. (réf. [36]) à nos résultats sur l'azote, exposés en §.3. Dans le premier cas, l'approche est semi-empirique : les paramètres μ_i , $V_{e\ell}^{bB}$ ont été ajustés ; dans l'autre cas l'approche est entièrement "ab-initio".

2. Observations expérimentales et interprétations

O_2, NO, séries $(\sigma 2p)^{-1}$, n $\begin{cases} \sigma^* \\ \pi^* \end{cases}$

(Une partie de cette étude a fait l'objet de trois articles : réf. [35,37,38]).

2.a. Résultats sur O_2

Le seuil d'ionisation de $O_2^+ B^2\Sigma_g^-$, v = 0 est à 20,3 eV, et les séries de Rydberg qui convergent vers cet état ($B^2\Sigma_g^-$, $n\pi_u^{\sigma_u}$) peuvent s'autoioniser vers les différentes voies ouvertes : $X^2\Pi_g$, $a^4\Pi_u$, $A^2\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$. Comme l'on montré Tabché et al. (réf. [8]), l'autionisation se fait presque entièrement vers $b^4\Sigma_g^-$; c'est pourquoi nous nous sommes restreints, dans ce travail, à l'étude du seul état $b^4\Sigma_g^-$ dans la région d'excitation 18-21 eV. Après l'étude de Tabché et al., montrant la section efficace partielle donnant $b^4\Sigma_g^-$ (obtenue par fluorescence de ce dernier vers $a^4\Pi_u$), plusieurs points restaient à éclaircir :

1°) Attribution des pics observés comme étant dus à la série $B^2\Sigma_g^-$, $n\sigma_u$;

2°) Existence d'une résonance localisée à 19 eV en désaccord avec les théories $MSMX_\alpha$, un centre-potentiel statique avec échange, théorie des moments ;

3°) Comportement anormal (intensité, largeur des pics) de la série $B^2\Sigma_g^-$, $n\sigma_u$.

Pour résoudre ces différents problèmes, nous avons éudié cette autoionisation par le biais des sections efficaces partielles vibrationnellement résolues (appelées sections efficaces vibroniques). Nous allons voir que cette étude permet de clarifier la situation.

Nous avons dans un premier temps étudié la région 18,2-19,2 eV par une technique de spectroscopie électronique par temps de vol (article publié au J. Chim. Phys., réf. [38]). Cette étude préliminaire (réf. [37]) a permis de mettre en évidence un comportement différent des courbes de sections efficaces partielles suivant le niveau de vibration de l'ion considéré, mais n'a pas permis de conclure à cause du domaine trop restreint de l'étude (inhérent à la technique de temps de vol). Aussi avons-nous repris cette étude sur un domaine beaucoup plus large par notre technique "CIS" déjà décrite.

Les sections efficaces vibroniques de $b^4\Sigma_g^-$, v = 0, 1,2,3 sont présentées dans la figure n°14. Une échelle absolue a été obtenue en normalisant la section efficace totale de b $\left(\sigma_T(b) = \sum_{i=0}^{3} \sigma_{v=i}\right)$ au point d'énergie 18,754 eV en utilisant les résultats de Samson et al. (réf. [6]). ($\sigma_T(b)$ = 8,545 Mb).

Clairement, deux types de structures se présentent :

1) Vers 21 eV une double résonance en fenêtre est présente dans chaque section efficace partielle vibronique. Elle provient de l'autoionisation de l'état de Rydberg $3s\sigma_g$ (v = 0,- v = 1), appartenant à la série convergeant vers $c^4\Sigma_u^-$. Cette résonance a été détectée tout d'abord en absorption par Codling et al. (réf. [39]), puis en fluorescence de l'état b par Lee et al. (réf. [40]) et par Tabché et al. (réf. [41]) qui l'a analysée en terme de profils de Fano. Dans chaque niveau vibrationnel de l'ion, elle est observée à la même énergie de photon et seule la forme du profil varie légèrement. L'analyse de cette résonance est faite dans le paragraphe 3.

2) En contraste avec 1), les structures observées dans la région 18,5-20,5 eV ne se correspondent pas d'un niveau vibrationnel à l'autre. Et même nous observons le

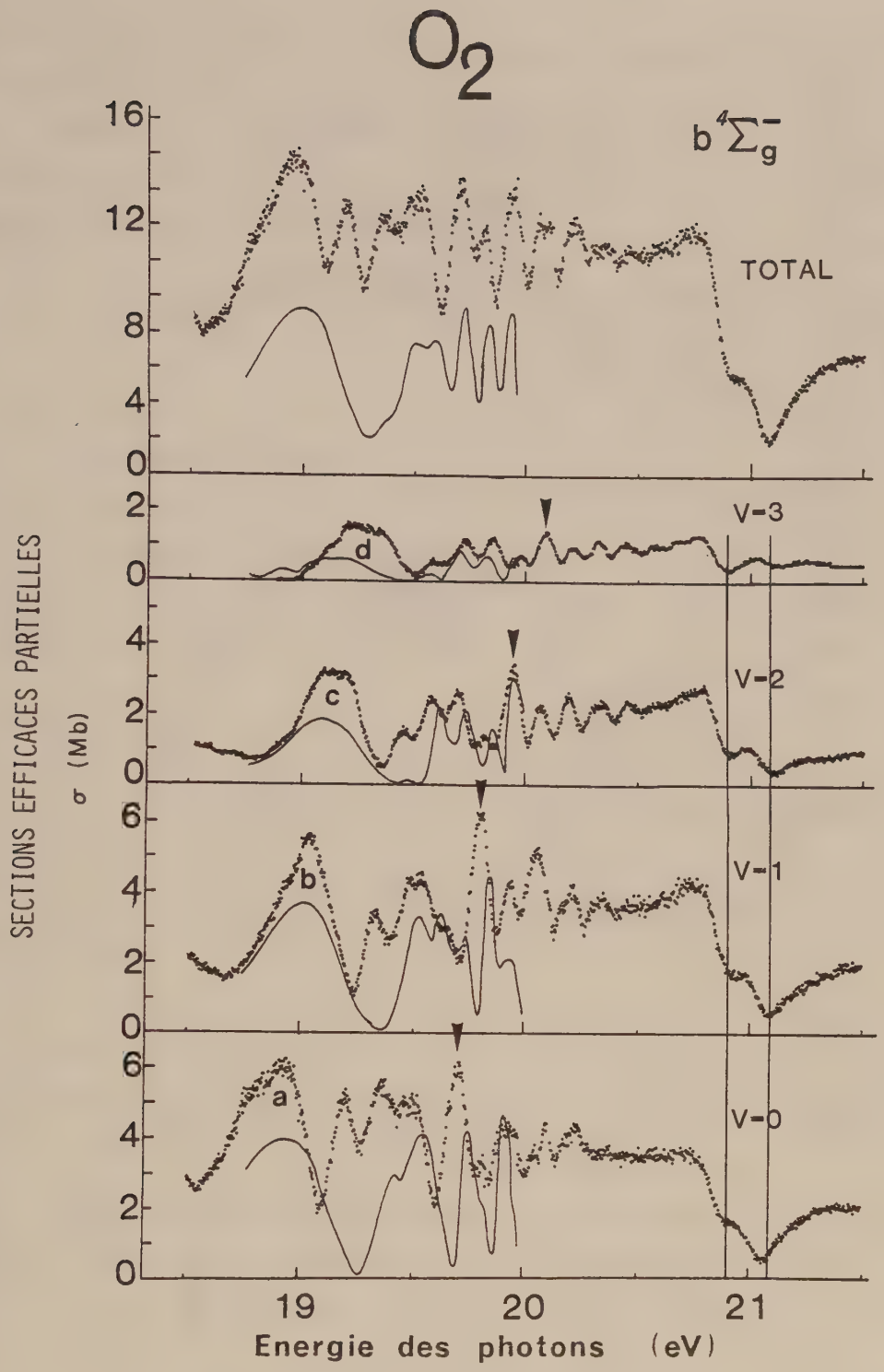


Figure C.14 : Courbes de sections efficaces partielles : production de O_2^+ $b^4\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3. Les traits pleins sont des calculs théoriques MQDT (réf. [35]).

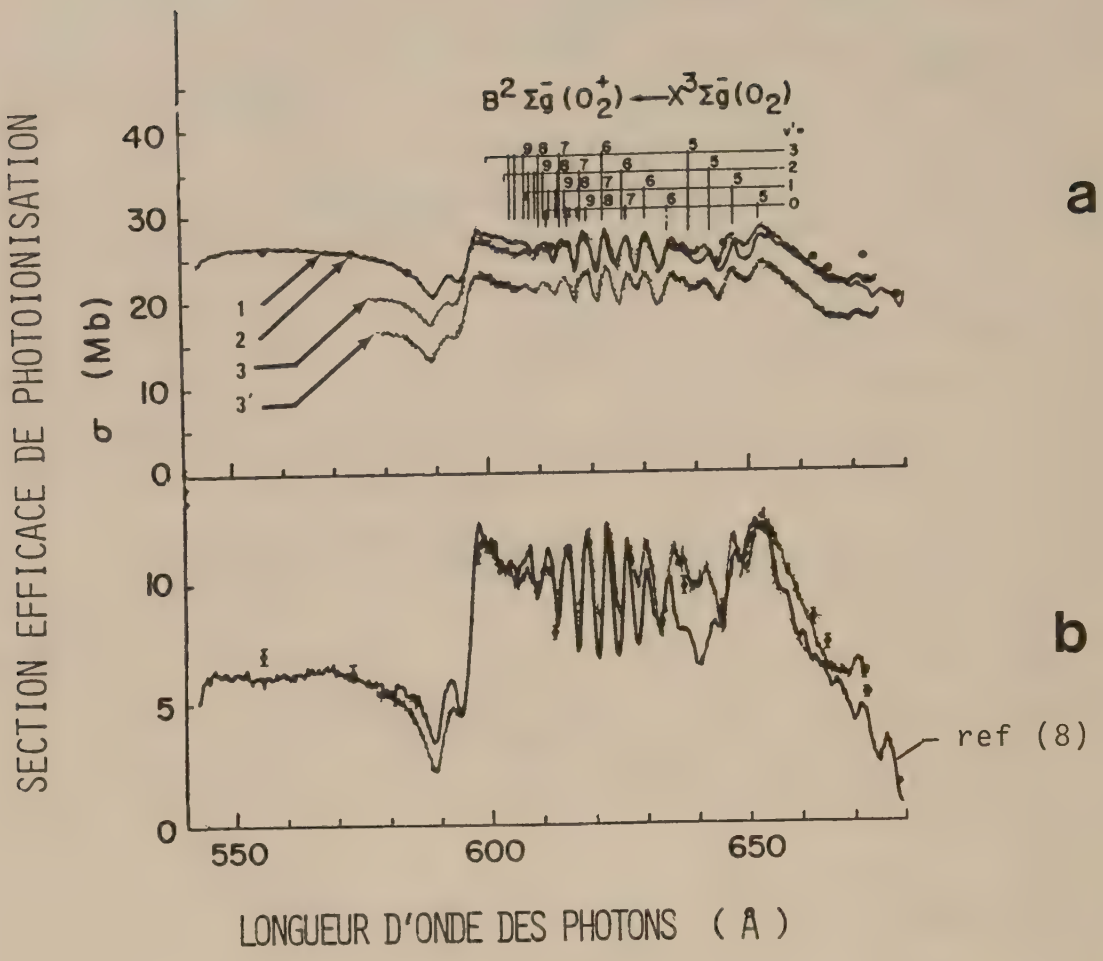


Figure C.15 : Courbes de sections efficaces de O_2^+.

a) De photoionisation totale :

1- résultats de Tabché et al. (réf. [8]),

2- résultats de Samson et al. (réf. [6]) : •

3- nos résultats : courbe **b** + 15 Mb (voir texte),

3'- idems 3 mais décalée pour plus de clareté

b) Partielle de photoionisation (production de $b^4\Sigma_g^-$).

le résultat spectaculaire, que les courbes semblent décalées les unes par rapport aux autres (d'environ 130 meV) ; par exemple, les larges pics désignés par a, b, c, d, se déduisent l'un l'autre d'une translation de 130 meV ; il en va de même des autres pics.

De cette simple observation, on peut déduire :

- D'une part, que le pic observé à 19 eV dans la section totale est la somme de pics larges observés dans les sections partielles (a+b+c+d) et ne doit pas être dissocié, dans son interprétation, des autres pics qui présentent le même comportement : a, b, c, d, ne sont pas la manifestation d'une résonance de forme, mais doivent être rattachés aux séries de Rydberg décrivant les autres pics.

- D'autre part, que dans la section efficace totale de $b^4\Sigma_g^-$, les fortes oscillations observées vers 20 eV ne sont pas la manifestation d'une structure vibrationnelle d'une résonance de forme $B^2\Sigma_g^-\sigma_u$ placée en-dessous du seuil de B comme suggéré dans la réf. [8], mais qu'en fait chaque oscillation provient d'un canal vibronique et d'un seul.

Avant de passer à l'interprétation des courbes de sections efficaces partielles, nous comparons tout d'abord nos résultats (courbes de sections efficaces totales) avec d'autres résultats expérimentaux.

La figure n°15 rassemble des résultats de fluorescence (réf. [8]), de photoionisation totale (mesure du courant d'ion, réf. [42]) et de spectroscopie électronique (réf. [6]).

Figure n°15.b : l'accord est excellent avec les mesures de spectroscopie électronique ainsi qu'avec les mesures de fluorescence sauf avec ces dernières pour $\lambda = 640$ Å ± 10 Å. Il semble que pour cette région la courbe n°1 présente un "artefact" soit instrumental, soit dans le

principe de la mesure (la fluorescence détectée est-elle toujours le reflet de la section efficace de production de l'ion considéré ?) : en effet, nos mesures coïncident dans cette région avec celles de Samson (réf. [6]) ainsi qu'avec les mesures d'ionisation totale.

Figure n°15.a : dans l'article de Tabché et al. (réf. [8]), il est suggéré que les structures présentes entre 600 et 670 Å ne sont observées que dans le canal $b^4\Sigma_g^-$, c'est-à-dire que l'autoionisation des états de Rydberg ne s'effectue que vers l'état b. Nous retrouvons tout à fait ce résultat car la courbe n°3 a été obtenue en ajoutant à la section efficace de $b^4\Sigma_g^-$ une constante (15 Mb) correspondant à la section efficace (supposée constante) des autres états ioniques énergétiquement accessibles ($a^4\Pi_u$ + $A^2\Pi_u$ + $X^2\Pi_g$) : l'accord est à nouveau excellent, sauf en dessous de 600 Å, mais on sait que la double résonance en fenêtre est vue dans d'autres canaux ; à savoir, $X^2\Pi_g$ (réf. [43]) et $A^2\Pi_u$ (réf. [8]), ce qui explique que la courbe n°3 soit en dessous de la courbe n°1 dans cette région.

2.b. Interprétation

Les deux états ioniques $b^4\Sigma_g^-$ et $B^2\Sigma_g^-$ correspondent à la même configuration électronique : $3\sigma_g^{-1}$. Leurs courbes de potentiel sont par conséquent assez similaires. Il en va de même des courbes de potentiel des états de Rydberg (R_B), qui appartiennent à la série convergeant vers $B^2\Sigma_g^-$. Il s'ensuit que les états b et R_B ont des familles de fonctions d'onde vibrationnelles presque identiques.

Nous interprétons les différentes structures vues dans la région 18,5-20,5 eV comme étant dues à l'autionisation d'états Rydberg R_B, dont les séries convergent vers les différents niveaux de vibration de l'ion B.

Si l'on néglige la dépendance en R de l'opérateur responsable du couplage entre les états de Rydberg R_B et

le continuum électronique de b (opérateur en $\frac{e^2}{r_{12}}$), il s'ensuit que l'autoionisation de R_B ($v = i$) vers un niveau $v = j$ de l'ion b, sera proportionnelle à $\langle \chi^{R_B}_{v=i} | \chi^{b}_{v=j} \rangle$ qui est sensiblement égal, vu la remarque précédente à δ_{ij}. Donc, l'apparent déplacement des pics, dans la figure n°13, correspond à la sélectivité vibrationnelle du processus d'autoionisation :

$$\boxed{\Delta v = 0}$$

Par exemple, dans la figure n°14, l'état de Rydberg $B^2\Sigma_g^-$ $5p\sigma_u$ $v = 0$ (1,2,3) (repéré par un trait vertical) ne s'autoionise que vers $b^4\Sigma_g^-$ $v = 0$ (1,2,3). L'attribution de ce pic comme étant l'état $B^2\Sigma_g^-$, $5p\sigma_u$ sera vue plus loin. L'effet observée ($\Delta v = 0$) n'est évidemment pas tout à fait strict, car les distances d'équilibre de b et B ne sont pas exactement égales, mais il résume bien qualitativement les observations expérimentales.

L'étude des sections efficaces partielles vibroniques nous a donc permis de comprendre l'origine des fortes oscillations observées vers 20 eV. Il nous faut maintenant comprendre les intensités et largeurs des pics observés. En particulier, les pics a, b, c, d, (figure n°14) sont exceptionnellement larges traduisant par là même un fort couplage entre l'état de Rydberg R_B et le continuum de b. Nous allons voir que ces fortes intensités sont liées à l'existence d'une résonance de forme dans le canal B et b.

2.c. Caractérisation des séries R_B

Examinons en effet les états de Rydberg R_B appartenant aux séries convergeant vers B : la figure n°6 résume les différentes séries possibles :

$$B^2\Sigma_g^- , \begin{cases} nf\sigma_u \\ np\sigma_u \end{cases} \boxed{^3\Sigma_u^-} \quad \text{et} \quad B^2\Sigma_g^- , \begin{cases} np\pi_u \\ nf\pi_u \end{cases} \boxed{^3\Pi_u}$$

Il convient de détailler ici ces notations :

Dans *le cas atomique*, les séries de Rydberg sont caractérisées par le moment angulaire ℓ de l'électron de Rydberg (ℓ est un bon nombre quantique car le potentiel atomique est central) : séries ns, np, etc... dont les positions en énergie sont données par la formule de Rydberg :

$$E_{n\ell} = E^+ - \frac{R}{(n-\mu_\ell)^2}$$

où la constante de Rydberg vaut : R = 13,606 eV. Le défaut quantique μ_ℓ caractérise, comme nous l'avons vu, l'interaction possible entre l'électron de Rydberg et le coeur ionique. Rappelons que, suivant le moment angulaire de l'électron, on a :

$$\mu_s > \mu_p > \mu_d \simeq 0$$

Dans *le cas moléculaire*, le bon nombre quantique n'est plus ℓ, mais sa projection λ sur l'axe internucléaire (à cause de la non sphéricité du potentiel). On distinguera alors des séries $n\sigma$, $n\pi$, etc... Cependant, pour un électron de Rydberg, la distance r (électron-centre de masse) est grande en moyenne, et l'électron subit un potentiel quasi-central ; les orbitales sont encore classées suivant ℓ qui indique alors le caractère dominant de l'orbitale, mais cette dernière n'est pas purement ℓ : c'est une description tout à fait identique à la discussion faite sur le caractère p ou f de la résonance de forme (cf. chapitre C, §.I).

On parle alors de *complexe* de Rydberg :

$\ell = 0$	série	: $ns\sigma$ ($\lambda = 0$)
$\ell = 1$	"complexe p"	: $np\sigma$ ($\lambda = 0$), $np\pi$ ($\lambda = \pm 1$)
$\ell = 2$	"complexe d"	: $nd\sigma$ ($\lambda = 0$), $nd\pi$ ($\lambda = \pm 1$), $nd\delta$ ($\lambda = \pm 2$)

Dans le cas des états de Rydberg R_B, nous avons vu que l'orbitale $3\sigma_g$ avait un équivalent atomique "d" ; donc les états de Rydberg accessibles par transition optique ($\Delta\ell = \pm 1$), seront de type p ou f, d'où les séries accessibles $np \begin{cases}\sigma_u \\ \pi_u\end{cases}$ et $nf \begin{cases}\sigma_u \\ \pi_u\end{cases}$.

2.d. Evolution des états de Rydberg R_B, avec la distance internucléaire

H. Lefebvre-Brion et al. (réf. [44]) ont calculé les courbes de potentiel des états de Rydberg $B^2\Sigma_g^-$, $np\sigma_u\ ^3\Sigma_u^-$ (les calculs MQDT détaillés par la suite montrent que c'est cette série qui prédomine dans l'autoionisation vers $b^4\Sigma_g^-$). Ces calculs sont reportés dans la figure n°16. Ils montrent que les états de Rydberg R_B perdent leur caractère "état de Rydberg" pour les grandes distances internucléaires, au profit d'un caractère "état de valence" (spécialement pour le premier membre de la série : $3p\sigma_u$). Il y a donc changement de configuration lorsque R varie. Ce phénomène est connu sous le nom de Rydbergisation (Mulliken, réf. [45]) ; il peut s'expliquer assez simplement à partir d'un diagramme de corrélation.

La figure n°17 est un diagramme de corrélation d'orbitales moléculaires (cas homonucléaire, réf. [46]).

A l'extrémité droite ($R\to\infty$) sont représentés les états des atomes séparés et à gauche ($R\to 0$) les états de l'atome uni ; aux distances intermédiaires, les états moléculaires formés à partir des atomes séparés. Comme chaque état des atomes séparés donne naissance à au moins *deux* états moléculaires (par exemple : $2p_z \to 3\sigma_g$ et $3\sigma_u$) eux-mêmes corrélés à *un* état de l'atome uni, il s'ensuit que les états moléculaires sont corrélés à des états de l'atome uni de nombre quantique n de plus en plus élevé lorsque l'on suit la progression des états moléculaires. Ainsi, dans le cas de l'oxygène O_2, l'orbitale (vide) $\sigma_u 2p$ se rydbergise lors-

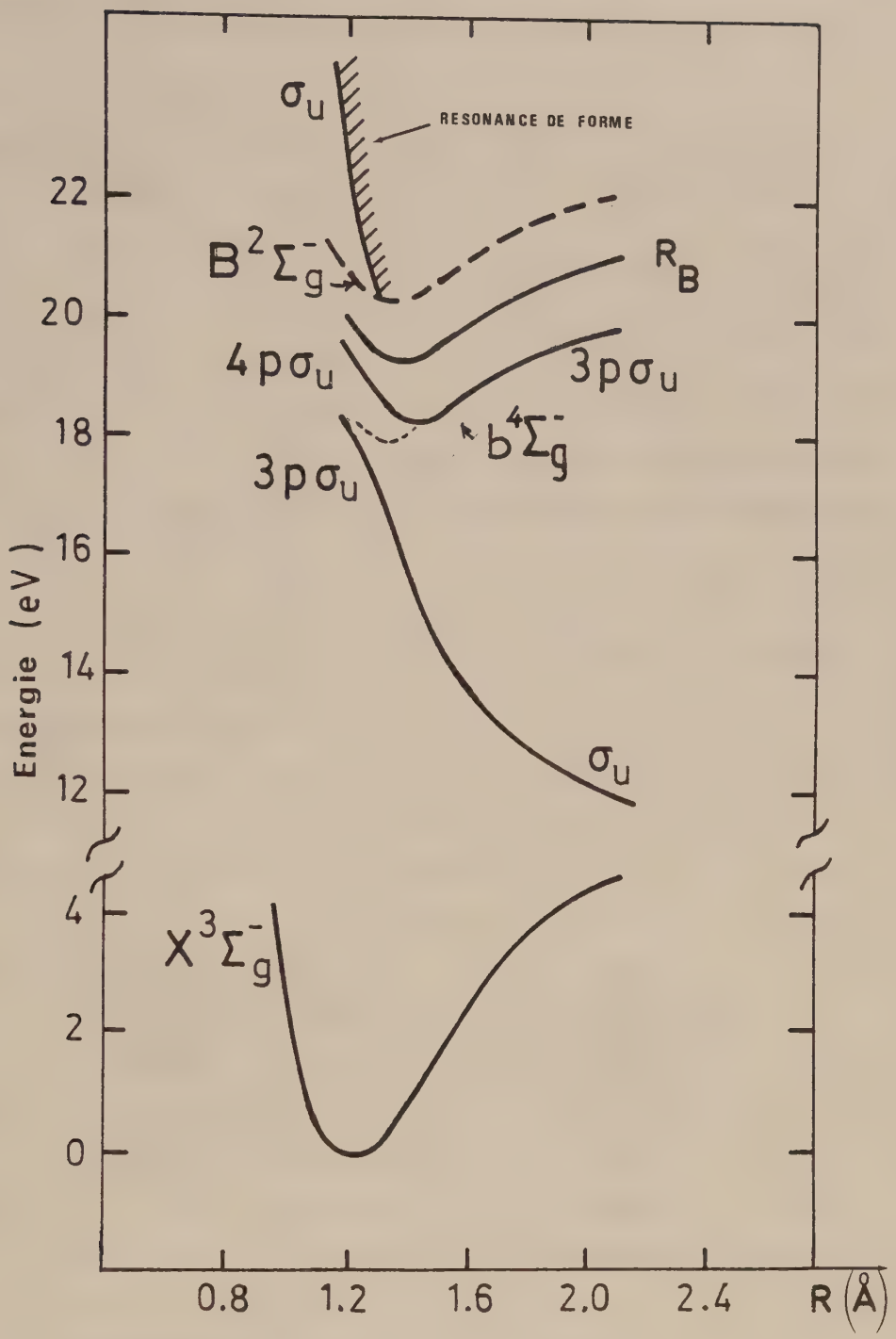


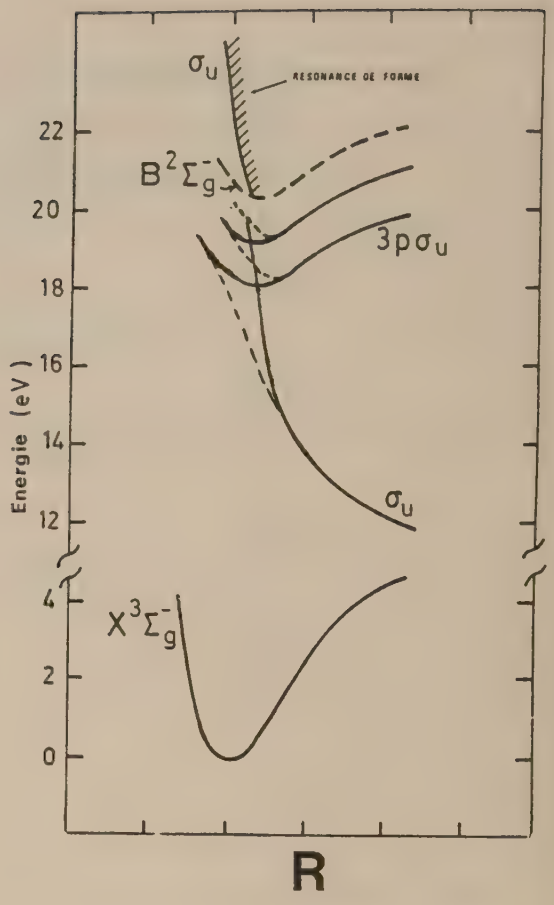
Figure C.16 : Courbes de potentiel des états de Rydberg $B^2\Sigma_g^-$, $np\sigma_u\ ^3\Sigma_u^-$ (série convergeant vers $B^2\Sigma_g^-$). Les courbes en pointillés sont celles des états ioniques.

Figure C.18 :

Courbes de potentiel des états de Rydberg $B^2\Sigma_g^-$, $np\sigma_u\ ^3\Sigma_u^-$ et $\sigma_u^*\ ^3\Sigma_u^-$

traits pleins : représentation diabatique

pointillés : croisements évités



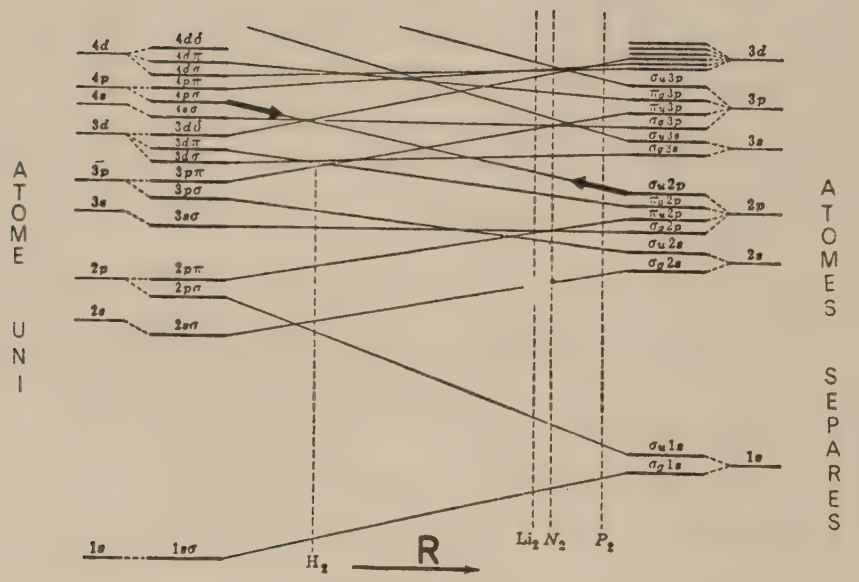


Figure C.17 : Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires illustrant la Rydbergisation.

que R décroît, pour être promue en orbitale de Rydberg $4p\sigma_u$.

Dans les calculs illustrés par la figure n°16, le premier membre de la série ($B^2\Sigma_g^-$, $3p\sigma_u$ $^3\Sigma_u^-$) perd son caractère "état de Rydberg" aux grandes distances internucléaires pour devenir un état répulsif σ_u $^3\Sigma_u^-$ (état de valence antiliant) déjà calculé par Krauss et al. (réf. [47]). Dans une représentation diabatique (figure n°18), la courbe de l'état répulsif σ_u $^3\Sigma_u^-$ croise les courbes des états de Rydberg R_B $^3\Sigma_u^-$. Dans la représentation adiabatique, ces états étant de même symétrie ($^3\Sigma_u^-$), il y a croisement évité à chaque intersection. D'où la Rydbergisation de l'état de valence σ_u qui devient $3p\sigma_u$ à R faible ; l'état de Rydberg suivant est alors $4p\sigma_u$ à R faible et $3p\sigma_u$ pour R grand : il est encore un peu mélangé avec l'état de valence. Le degré de mélange s'atténue lorsque n croît. Au-delà des états de Rydberg R_B, lorsque l'on atteint le continuum d'ionisation de B, l'état σ_u $^3\Sigma_u^-$ est responsable de la résonance de forme. Cette interprétation est semblable à celle de Gerwer et al. (réf. [48]) : la résonance de forme est conçue comme une transition vers un état de valence quasi lié (d'énergie positive, donc virtuel) σ_u.

Si l'on tient la même description pour la résonance de forme présente dans le continuum d'ionisation de l'état b, nous serons en présence d'états de Rydberg (R_B) et d'un continuum (σ_u) qui auront tous un caractère de valence ; d'où l'on explique d'une part que l'autoionisation des R_B se fasse préférentiellement vers b, d'autre part que l'autoionisation soit exceptionnellement intense en ce qui concerne l'état de Rydberg $B^2\Sigma_u^-$ $4p\sigma_u$. En effet, l'interaction état de Rydberg-continuum a lieu à de courtes distances r (électron-ion) (à cause du caractère "état de valence") et donc les intégrales électroniques ont de grands recouvrements.

2.e. Calculs MQDT (reproduits dans la figure n°14)

Dans les paragraphes précédents nous avons analysé qualitativement l'autoionisation des états de Rydberg R_B vers les états vibroniques $b^4\Sigma_g^-$, v' ; H. Lefebvre-Brion et A. Guisti sont allés au-delà de cette analyse qualitative, en effectuant des calculs MQDT (réf. [49,50]) pour chaque canal vibrationnel de b. Ces calculs sont du type semi-empirique, c'est-à-dire qu'à partir des données expérimentales (figure n°14, sections partielles de b), un nombre réduit de paramètres (3) ont été déterminés pour obtenir un bon accord avec les données. Ces trois quantités sont :

- Un terme d'interaction V_{bB} entre le continuum de B et celui de b. Ce terme va permettre de calculer l'interaction pour toute la série $B^2\Sigma_g^-$, $np\sigma_u$ et ne dépend pas du niveau de vibration. Un couplage plus ou moins fort donnera des pics plus ou moins larges. Ici le meilleur accord avec l'expérience est obtenu avec $V_{bB} = 0{,}275$ (nombre sans dimension) qui traduit une forte interaction, nécessaire pour reproduire la largeur des pics désignés par a, b, c, d dans la figure n°14. L'explication d'une intensité aussi forte a été donnée dans le paragraphe précédent.

- Un défaut quantique μ caractérisant (en position) la série de pics observés. Un bon accord avec l'expérience est obtenu avec $\mu = 1{,}28$ qui permet d'effectuer l'attribution des pics ($np\sigma$, $nf\sigma$, $np\pi$?).

En effet, la promotion $n \rightarrow n+1$ des états de Rydberg suivant que R décroît (cf. discussion §.d) a pour conséquence que le défaut quantique de ces états a une valeur moyennée sur R élevée. Ainsi la valeur $\mu = 1{,}28$ est très élevée à cause de l'effet de promotion mais correspond en fait à la série $(n-1)p\sigma$ (en l'absence de l'effet de promotion une série $p\sigma$ aurait un défaut quantique de l'ordre de 0,75).

Avec ce défaut quantique, on déduit que les pics a, b, c, d, résultent de l'autoionisation des états de Rydberg $B^2\Sigma_g^-$, $4p\sigma_u$, ce qui est une attribution différente de celle proposée par Yoshino et al. (réf. [51]) et reprise par Dehmer et al. (réf. [52]).

- En plus, des deux paramètres ajustés V_{bB} et μ s'ajoute un troisième : le signe du produit $V_{bB}D_bD_B$ où $D_{b,B}$ est le moment de transition électronique vers b (respectivement B). D'autres quantités ont été obtenues à partir de calculs antérieurs comme D_B, ou à partir de données expérimentales comme les seuils d'ionisation des états $b^4\Sigma_g^-$, v'.

L'accord obtenu (figure n°14) est assez bon, compte tenu :

- d'une part du faible nombre de paramètres ajustables (3) ;

- d'autre part des approximations faites dans les calculs, à savoir :

  . la dépendance en R du défaut quantique $\mu_{p\sigma}$ a été négligée ; or elle est importante puisque l'on a vu (figure n°16) qu'il y avait changement de configuration des R_B lorsque R varie ;

  . le moment de transition D_B a été pris indépendant de l'énergie (et égal à sa valeur au seuil) ;

  . la résonance de forme σ_u caractérisant le continuum de b, a été introduite comme un tout (pas de distinction $p\sigma_u$ et $f\sigma_u$) et un seul moment de transition $D_{b,v}$ entre en jeu pour tous les niveaux de vibration. La variation en énergie a été tirée des calculs de Raseev et al. (réf. [3]).

Cependant, les calculs MQDT ne reproduisent pas tous les pics existants. En particulier dans chaque section efficace vibronique le premier pic suivant le pic nommé (a) (respectivement (b), (c), (d)), n'est pas reproduit dans les calculs. Il pourrait s'agir d'un membre d'une autre série : $B^2\Sigma_g^-$, $np\sigma_u\ ^3\Pi_u$, avec n = 4. Les autres membres (n > 4) ne seraient pas observés ou mal à cause du recouvrement avec d'autres membres de la série $np\sigma_u$. Dans le but de préciser ce point, nous avons procédé à une analyse des distributions angulaires des photoélectrons, le long de ce profil d'autoionisation, et les résultats sont présentés dans le paragraphe III.

2.f. Résultats et discussion sur NO

Dans le cas de O_2, nous avons mis en évidence une autoionisation assez particulière, puisque :

- d'une part elle a lieu entre états (neutres ou du continuum) décrits par le même type de configuration ($3\sigma_g \rightarrow n\ \sigma_u$ ou $3\sigma_g \rightarrow \varepsilon\sigma_u$), situation rendue possible grâce au dédoublement des états ioniques en $^2\Sigma_g^-$ et $^4\Sigma_g^-$;

- d'autre part elle a lieu pour une orbitale $3\sigma_g$, donnant naissance à une *résonance de forme* σ_u, qui influe sur l'autoionisation des états de Rydberg de même symétrie ($^3\Sigma_u^-$).

Ces deux causes sont responsables :

- de la *sélectivité vibrationnelle* ($\Delta v = 0$) observée dans l'autoionisation des R_B,

- de *l'intensité exceptionnelle* du couplage entre les R_B et le continuum b.

C'est pourquoi nous avons étudié NO où des effets similaires étaient attendus, dans l'autoionisation des états de Rydberg de la série convergeant vers $A^1\Pi$ dans le canal

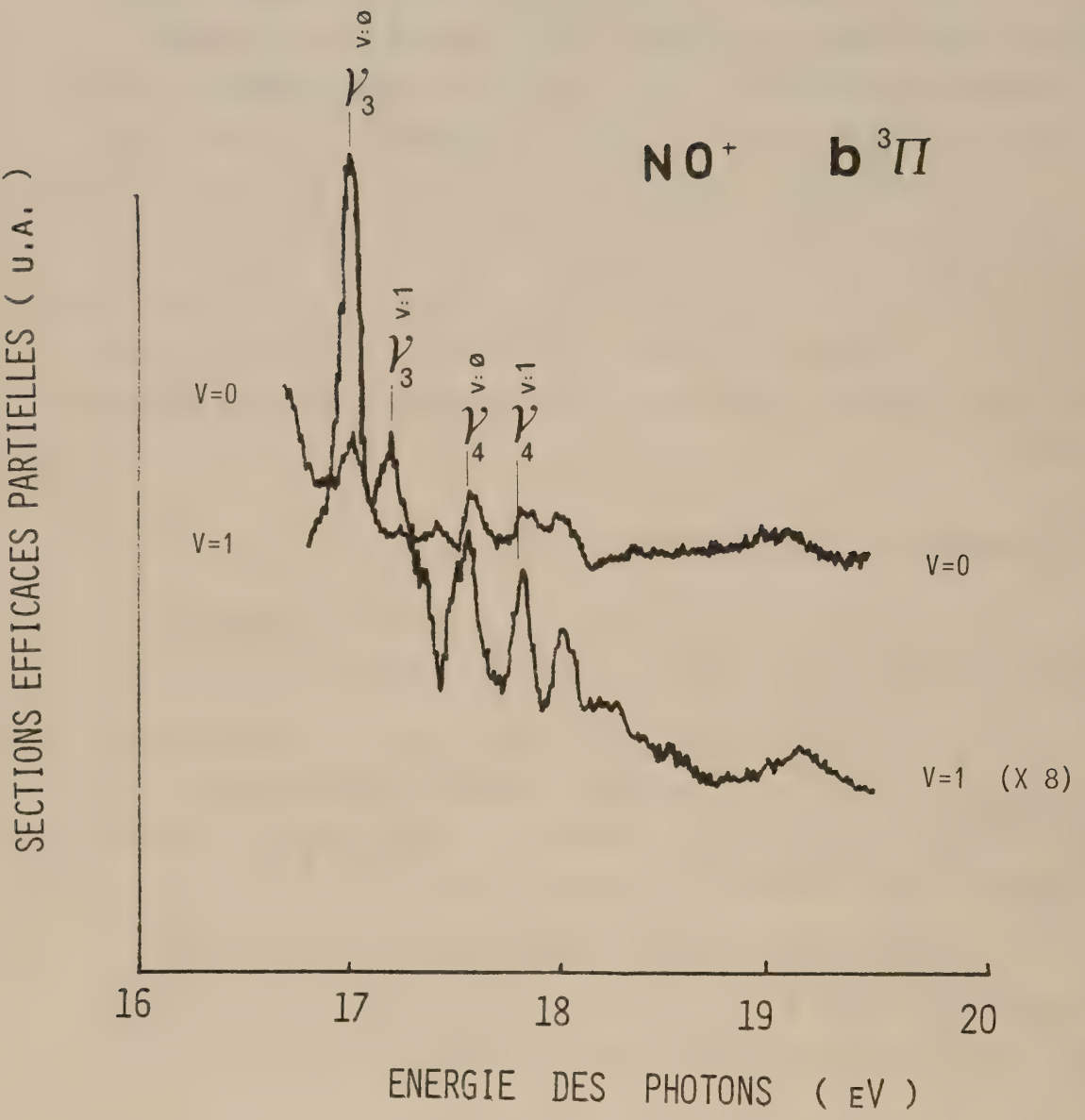


Figure C.19 : Courbes de sections efficaces partielles (production de $b^3\Pi$ v = 0,1) de NO^+.

$b^3\Pi$, v' (série γ). En effet, NO est une molécule à couche ouverte (cf. II, §.5) et l'éjection d'un électron 5σ donne naissance à une résonance de forme (cf. II, §.5), dans les canaux $A^1\Pi$ et $b^3\Pi$.

Les sections efficaces partielles pour la production de $b^3\Pi$ v = 0 et v = 1 sont présentées dans la figure n°19. Les attributions reportées sur la figure ("séries γ v = 0 et v = 1") sont de Tanaka (réf. [53]) et Huber (réf. [54]). La situation est beaucoup moins claire que dans le cas de l'oxygène : il n'y a pas de décalage apparent des deux courbes, c'est-à-dire qu'il n'y a pas une sélectivité vibrationnelle de type $\Delta v = 0$, dans l'autoionisation des séries γ v = 0, v = 1. Cependant, même si la règle $\Delta v = 0$ n'est pas observée, une certaine sélectivité peut être dégagée :

En effet, l'état de Rydberg $R_\gamma 3$, v = 1 (état de Rydberg m = 3 de la série γ niveau de vibration v = 1), n'est visible que dans la section efficace de $b^3\Pi$ v = 1. Cependant l'état $R_\gamma 3$, v = 0 est visible dans les deux sections efficaces.

A cause des nombreux états présents entre les seuils d'ionisation de $b^3\Pi$ et $A^1\Pi$, à savoir $w^1\Delta$, $A'^1\Sigma^-$, $b'^3\Sigma^-$ correspondant à $1\pi^{-1}$, et pour chacun une large distribution vibrationnelle, il y a une profusion, dans la région d'énergie considérée (17-18,5 eV), de série de Rydberg convergeant vers tous ces états. L'autoionisation des membres de ces séries rend confuses les courbes de sections efficaces partielles, et peut masquer la sélectivité attendue. Le tableau n°II rassemble les données (positions des pics) que l'on peut tirer de la figure n°19.

Tableau II (cf fig n°9)

Désignation	attribution ref (15)	E_{obs}(eV)	δ
$R\gamma_3$, v=0	4p (σ,π)	17,03	0,74
$R\gamma_3$, v=1	4p (σ,π)	17,25	0,74
$R\gamma_4$, v=0	5p (σ π)	17,56	0,77
$R\gamma_4$, v=1	5p (σ π)	17,78	0,71

3. Observations expérimentales et interprétation :

séries $(\sigma^*2s)^{-1}, n \begin{cases} \sigma \\ \pi \end{cases}$ (O_2, NO, N_2)

Dans les sections précédentes (I, §.2, 5 et II, §.2), nous avons étudié l'orbitale $3\sigma_g(5\sigma)$ qui correspond à la combinaison linéaire symétrique des orbitales atomiques $2P_z$ (O_2, NO) ; nous nous intéressons maintenant à une orbitale moléculaire plus interne, formée à partir d'orbitales atomiques "2s" : combinaison antisymétrique. L'éjection d'un électron de cette orbitale conduit, entre autres, aux états suivants :

N_2^+ : $B^2\Sigma_u^+(2\sigma_u^{-1})$ potentiel d'ionisation : $E^+ = 18{,}75$ eV

NO^+ : $c^3\Pi\ (4\sigma^{-1})$ $E^+ = 21{,}722$ eV

O_2^+ : $c^4\Sigma_u^-(2\sigma_u^{-1})$ $E^+ = 24{,}564$ eV

(Les E^+ vont en croissant suivant le nombre d'électrons total de la molécule).

Nous allons étudier l'autoionisation des séries de Rydberg convergeant vers ces états, c'est-à-dire (séries optiquement permises) :

N_2 ($X^1\Sigma^+$) : séries $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow \begin{cases} ns\sigma_g \\ nd\sigma_g \end{cases} {}^1\Sigma_u^+$; $nd\pi_g \rightarrow {}^1\Pi_u$

O_2 ($X^3\Sigma^-$) : séries $c^2\Sigma_u^- \rightarrow \begin{cases} ns\sigma_g \\ nd\sigma_g \end{cases} {}^3\Sigma_u^-$; $nd\pi_g \rightarrow {}^3\Pi_u$

NO ($X^2\Pi$) : séries $c^3\Pi \rightarrow \begin{cases} ns\sigma \\ np\sigma \end{cases} {}^2\Pi$; $nd\sigma$; $\begin{cases} np\pi \\ nd\pi \end{cases} {}^2\Sigma$

L'étude expérimentale de ces séries, dans les spectres d'*absorption*, s'est effectuée relativement tard (spécialement pour NO et O_2) à cause de la valeur élevée des potentiels d'ionisation des états limites et du faible développement des sources continues atteignant ces énergies. Dans l'azote ces séries ont été vues par Hopfield (séries d'Hopfield) (réf. [55]) ; Codling et al. (réf. [39]) les ont observées dans l'oxygène en 1965 et c'est en 1972 que Narayana et al. les ont observées dans le monoxyde d'azote (réf. [56]). Récemment, quelques sections efficaces partielles ont pu être déterminées dans les régions d'intérêt :

- dans N_2 : photoionisation totale (réf. [57])
  sections efficaces partielles électroniques (réf. [58]) (état A et état X)
  rapports de branchement (réf. [59]) (état X) ;

- dans O_2 : photoionisation totale (par ex, réf. [42])
  sections efficaces partielles électroniques (réf. [8]) (états b, A)
  rapports de branchement vibrationnel (réf. [60]) (états X et A) ;

- dans NO : photoionisation totale (réf. [61]).

Nous avons déterminé les *sections efficaces partielles, vibrationnellement résolues*, en "continu" (les mesures vibrationnellement résolues citées précédemment sont faites point par point et se prêtent mal à une analyse de profil) pour les états suivants :

N_2^+	X (v = 0,1,2,3)	A (v = 0,1)
O_2^+	b (v = 0,1,2,3)	
NO	b (v = 0,1)	A (v = 0,1).

3.a. Résultats sur O_2 ; analyse des profils dans l'autoionisation de R_c vers $b^4\Sigma_g^-$, v'.

Nous étudions ici les sections efficaces de $b^4\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3 dans la région d'excitation 20,5-21,5 eV. Les figures n°20 et 21 sont un agrandissement de la figure n°14, en vue d'une analyse de la double résonance observée à 21 eV ; nous ne détaillons donc pas ici les conditions expérimentales qui sont exposées en II, §.2.a. L'attribution des états discrets responsables de la structure en double fenêtre est due à Codling et al. (réf. [39]) et a été reprise par Watson et al. (réf. [62]) ; il s'agit de l'autoionisation des états de Rydberg $R_c[c^4\Sigma_u^-, 3s\sigma_g]$ v = 0 et v = 1. En effet leur position (approchée) indique un défaut quantique $\mu = 1,1$ (réf. [39] et [63]) qui correspond à une orbitale de type "s" (voir discussion II, §.2.c).

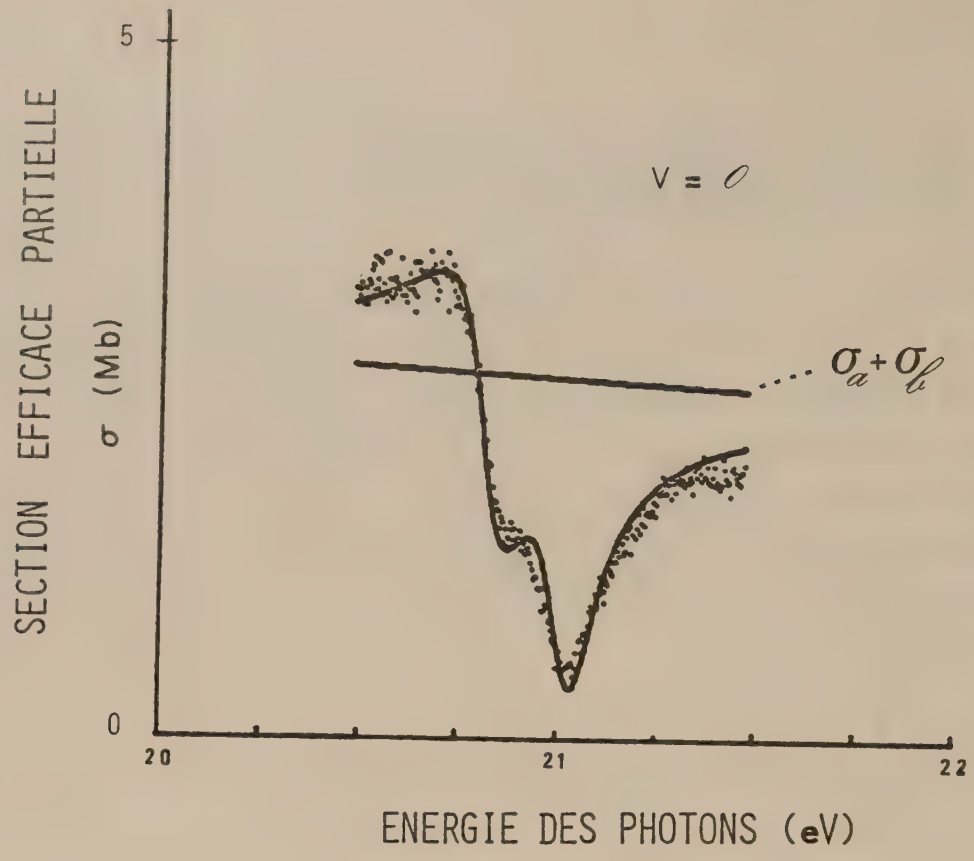
Les quatre courbes de section efficace partielle ont une allure identique et ressemblent à la section efficace totale : structure en double fenêtre très prononcée. Cependant, les profils changent légèrement suivant le niveau vibrationnel (de b) considéré : par exemple, l'écart en hauteur des deux minima observés est très accentué pour v = 0 puis il diminue de plus en plus lorsque l'on considère v = 1, puis v = 2 et enfin, il *s'inverse* pour v = 3.

Cet effet de changement de profil avec v est-il dû :

1) à un changement de la force de l'interaction état discret-continuum suivant le niveau de vibration de l'ion ?

ou bien

2) l'interaction est la même, mais comme on est en présence de deux résonances qui se recouvrent, un simple changement d'intensité dans la section efficace suivant le niveau v considéré (nous entendons par là un effet de type Franck-Condon et non pas un effet électronique) suffit à changer les profils ?



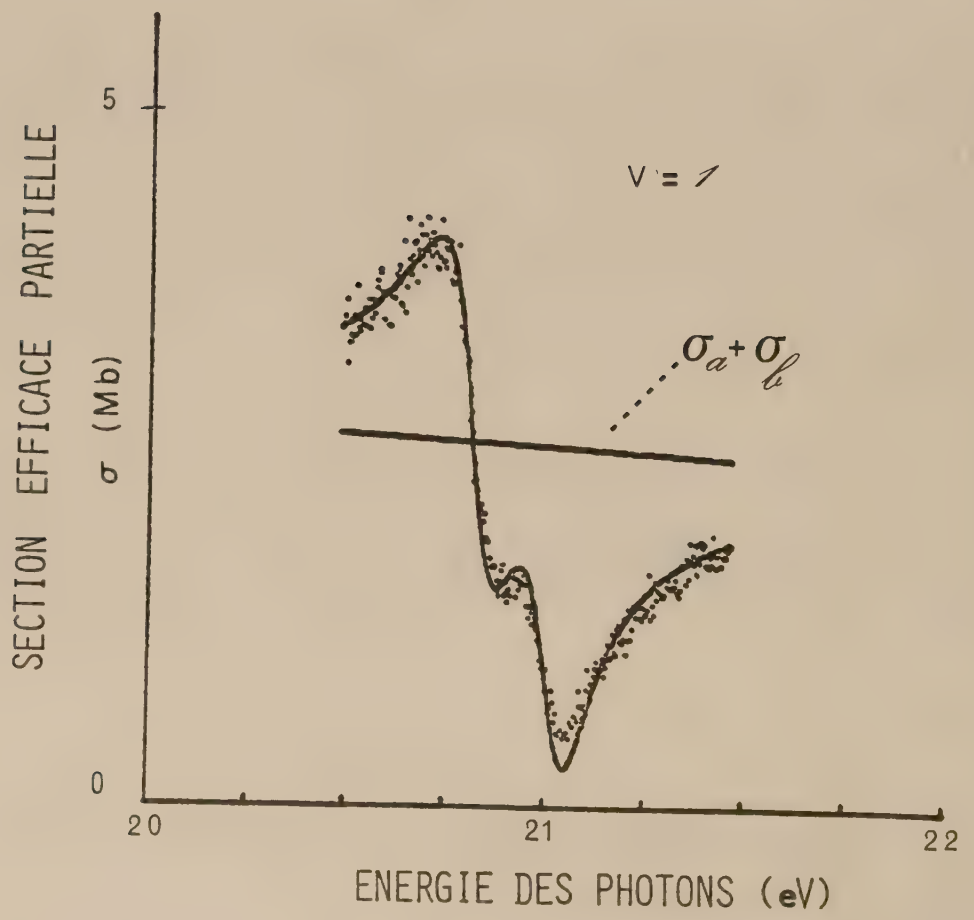
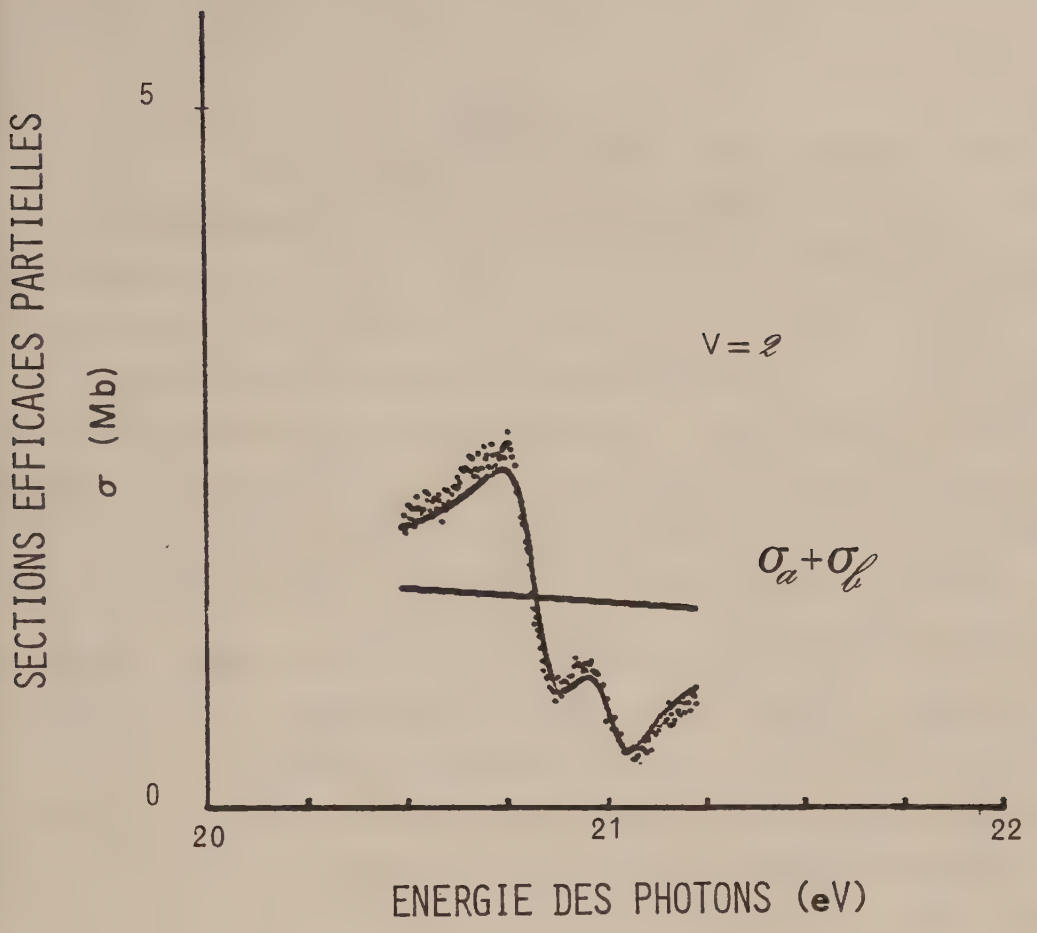


Figure C.20 : Courbes de sections efficaces partielles : production de $O_2^+ \; b^4\Sigma_g^-$ v = 0 et v = 1.



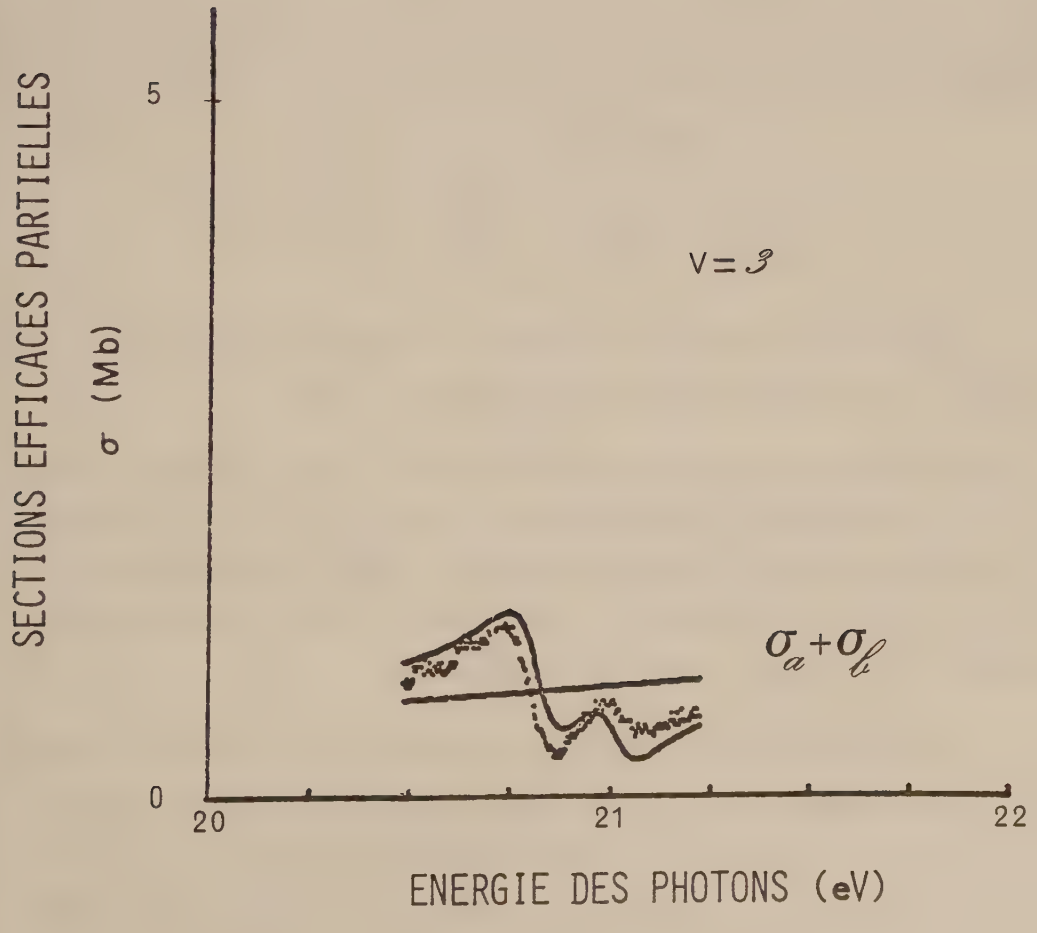


Figure C.21 : Idem figure n° 20 mais pour $b^4\Sigma_g^-$ v = 2 et v = 3.

Une analyse détaillée est nécessaire. Nous avons appliqué le formalisme de J. Durup (exposé en II.1.a.6) donnant une formule explicite des sections efficaces partielles dans le cas de deux résonances qui se recouvrent. Cette formule fait intervenir des constantes qui sont déterminées par la section efficace totale d'absorption : paramètres de Fano pour chaque résonance plus un facteur de recouvrement des continua interactifs. On a vu qu'il y avait indétermination (10 paramètres physiques, 9 "mathématiques"), ainsi Durup et Lavollée (réf. [64]) ont-ils dû, lorsqu'ils ont analysé la section efficace totale d'ionisation de O_2^+ (à partir des résultats de Tabché et al., réf.[8]), faire une hypothèse physique éliminant un paramètre, et ont pu déterminer ainsi tous les paramètres physiques. Or dans notre cas (étude des sections partielles de $b^4\Sigma_g^-$ v = 0,1, 2,3) nous pouvons considéré que nous *détectons* des continua *uniques* (voir la discussion en II.1.a.5), donc nous avons un problème surdéterminé qui peut lever l'indétermination évoquée précédemment, ou bien confirmer l'hypothèse physique faite (réf. [64]) qui était :

$$\frac{|\langle\varphi_1|\vec{e}.\sum_i\vec{r}_i|0\rangle|^2}{|\langle\varphi_2|\vec{e}.\sum_i\vec{r}_i|0\rangle|^2} \simeq \frac{F_{10}^2}{F_{20}^2} = 0{,}49$$

où $\varphi_{1,2}$ représente l'état discret en interaction et F_{10}^2 (F_{20}^2) le facteur de Franck-Condon de l'état 1 (2).

Quelques détails de notre calcul sont donnés en annexe C.2 (ajustement par moindres carrés) et les résultats sont représentés par les courbes en traits pleins des figures n°20 et 21. Le tableau III rassemble les résultats des ajustements de chaque section partielle.

. La première conclusion est que, en ajustant seulement *quatre paramètres*, on arrive à un excellent accord pour v = 0, v = 1, v = 2, un peu moins bon pour v = 3. On en déduit donc que la valeur $\alpha = 98°$ déterminée par Durup et al. (suite à leur hypothèse physique) est correcte.

TABLEAU III

Résultats de l'ajustement
des sections efficaces partielles de $O_2^+ \; b^4\Sigma_g^-$

niveau de vibration de l'ion	σ_{ja} (Mb) à 21 eV	σ_{jb} (Mb) à 21 eV	résonance 1* cos β	résonance 2* cos γ	$\frac{\cos^2\gamma}{\cos^2\beta}$
v = 0	2,4	0,2	0,133	0,096	0,5
v = 1	2,4	0,2	0,241	0,125	0,3
v = 2	1,2	0,3	0,173	0,115	0,4
v = 3	0,6	0,1	0,149	0,084	0,3

*la résonance 1 correspond à $O_2^+ \; c^4\Sigma_u^-$, $3s\sigma_g$ v=1 et la résonance 2 correspond à $O_2^+ \; c^4\Sigma_u^-$, $3s\sigma_g$ v=0.

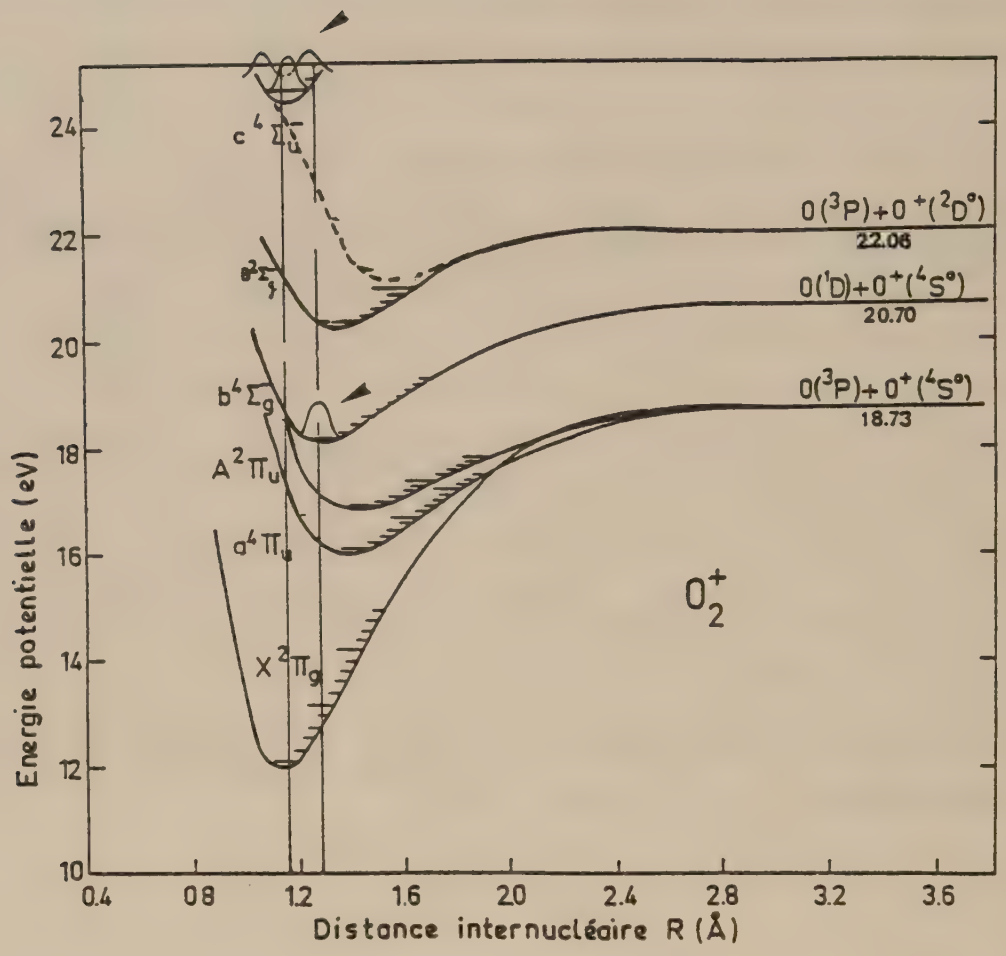


Figure C.22 : Courbes de potentiel de O_2^+ (pour le recouvrement vibrationnel de $c^4\Sigma_u^-$ v = 0,1 avec $b^4\Sigma_g^-$ v = 0).

. La deuxième observation porte sur les paramètres $\cos \beta_v$ (résonance 1) et $\cos \gamma_v$ (résonance 2), qui mesurent la force relative de chaque résonance

$\left(\cos^2 \beta_v = \frac{\Gamma_1^v}{\Gamma_1}\right.$ où v représente v = 0,1,2 ou 3$\left.\right)$:

la valeur $\rho_v = \frac{\cos^2 \gamma_v}{\cos^2 \beta_v}$ reportée dans la colonne 5 du tableau III reste inférieure à 1 ; c'est-à-dire que l'interaction avec la résonance 2 (i.e. $c^4\Sigma_u^-$, $3s\sigma_g$ v = 0) est plus faible qu'avec la résonance 1 (idem mais v = 1) pour chaque niveau de vibration de l'ion $b^4\Sigma_g^-$. Ce résultat n'est pas très surprenant. En effet, l'état $c^4\Sigma_u^-$ a une distance internucléaire d'équilibre plus petite que celle de b ; et si l'on se reporte à la figure n°22, en admettant que les courbes de potentiel des états R_c sont identiques à celles de $c^4\Sigma_u^-$ (donc que les familles de fonctions d'onde vibrationnelles sont les mêmes), on s'aperçoit que pour chaque v de b le recouvrement $\langle \chi_1^c | \chi_v^b \rangle$ est plus grand que $\langle \chi_0^c | \chi_v^b \rangle$.

Or nous avons vu (cf. II.1.a.5) que sous certaines conditions, la factorisation Franck-Condon est possible, s'exprimant ici par le fait que :

$$\rho_v \simeq \frac{\langle \chi_0^c | \chi_v^b \rangle^2}{\langle \chi_1^c | \chi_v^b \rangle^2}$$

Les valeurs de ρ_v, ainsi calculées, sont reportées dans la dernière colonne du tableau III et sont à comparer aux valeurs tirées de l'ajustement de $\cos^2 \beta_v$ et $\cos^2 \gamma_v$ (colonne 5 du tableau III). Le faible écart entre les calculs de ρ_v indique le changement de profil est dû à un effet de type Franck-Condon.

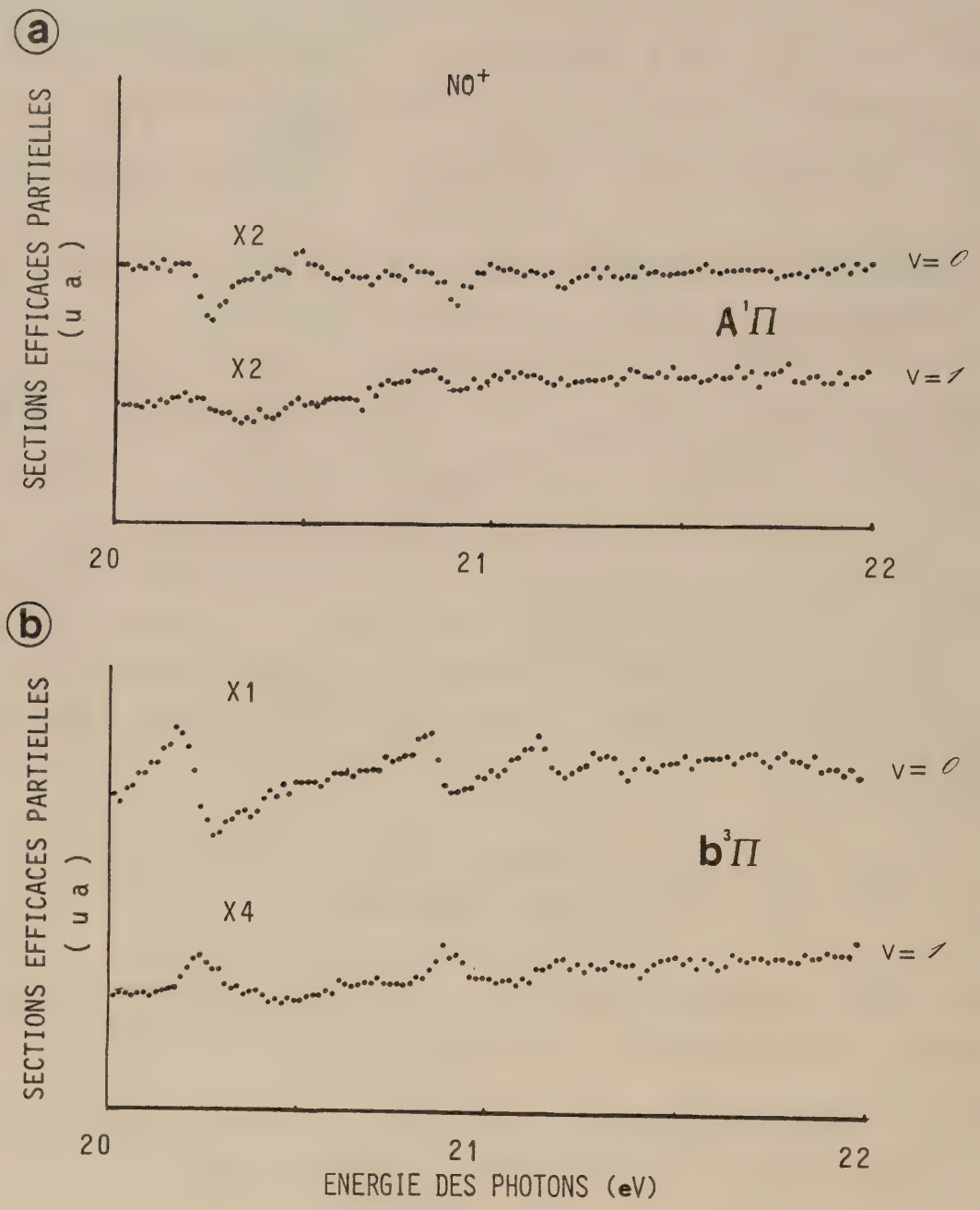


Figure C.23 : Courbes de sections efficaces partielles : production de NO^+,
23.a ; état $A^1\Pi$ v = 0 et v = 1,
23.b : état $b^3\Pi$ v = 0 et v = 1.

3.b. Résultats sur NO

La figure n°23 montre les sections efficaces partielles $A^1\Pi$ (v = 0 et v = 1) ainsi que $b^3\Pi$ (v = 0 et v = 1) dans la région 20-22 eV où sont les résonances qui nous intéressent. Les unités arbitraires indiquées en ordonnées sont les mêmes pour toutes les courbes ; c'est-à-dire que les courbes sont comparables entre elles.

Les larges structures vues dans chaque courbe de section efficace sont dues à l'autoionisation des séries de Rydberg convergeant vers $c^3\Pi$. L'attribution reportée entre les deux figures est celle de Narayana et al. (réf. [56]) reprise par Sasanuma et al. (réf. [66]) basée sur la mesure d'absorption des pics (sans tenir compte de la forme asymétrique des pics).

De même qu'en absorption, c'est la série $nd\pi$ qui prédomine, c'est-à-dire qui donne lieu aux structures les plus importantes. Par contre les séries $np(\sigma$ ou $\pi)$ ne sont pas visibles dans nos résultats, sauf peut être dans la courbe de l'état $A^1\Pi$ v = 0 (pic à 20,5 eV).

Le résultat le plus surprenant est que, contrairement au cas de l'oxygène, l'allure des sections efficaces partielles est très différente d'un niveau de vibration à l'autre.

Egalement, on peut souligner la différence entre $^1\Pi$ et $^3\Pi$: l'autoionisation vers $^3\Pi$ donne naissance à des profils asymétriques avec un pic assez prononcé, alors que vers $^1\Pi$ elle donne naissance à des profils fenêtre. La plus grande différence a lieu lorsque l'on compare $A^1\Pi$ v = 0 et $b^3\Pi$ v = 1 : dans ce cas les profils semblent opposés.

Ces différences entre voies vibrationnelles peuvent s'expliquer de deux manières :

1°) Le recouvrement vibrationnel de $b^3\Pi$ v = 1 avec l'état fondamental est faible comparé à celui de $b^3\Pi$ v = 0 (≃ 10 %) ; dans ces conditions, nous avons vu (cf. II.1.a.5) que quel que soit le profil observé dans le canal "dominant" (ici v = 0, avec un profil très asymétrique), le profil observé dans les canaux "faibles" (ici v = 1) devenait symétrique (pic de forme lorentzienne). Ceci correspond à l'observation expérimentale et expliquerait pourquoi la position du maximum du pic observé dans le canal v = 1 ne coïncide pas avec celui du canal v = 0 mais semblerait plutôt situé au point d'inflexion du profil de ce dernier.

Un effet moindre serait attendu pour l'état $A^1\Pi$ (et c'est bien semble-t-il notre observation expérimentale), car pour celui-ci le niveau v = 1 représente tout de même 30 % (en terme de distribution Franck-Condon) du niveau v = 0.

2°) Mais on ne peut éliminer une éventuelle variation avec R des éléments de matrice responsables de l'autoionisation ; en effet l'état $c^3\Pi$ vers lequel converge la série de Rydberg dont nous observons un des membres, est sans doute fortement couplé à un état répulsif présent à cette énergie, comme l'ont suggéré Narayama et Price (réf. [56]) à la vue du spectre de photoélectron obtenu par Edqvist et al. (réf. [67]) que nous avons reproduit en figure n°24 ; ce spectre ne montre en effet aucune structure vibrationnelle claire, malgré la haute résolution (25 meV) de l'analyseur, mais un pic fortement asymétrique. Les états de Rydberg pourraient à leur tour ne pas être purs et avoir une configuration fortement dépendante de R. D'où un comportement différent suivant le niveau de vibration de l'ion résiduel, mais difficile à prévoir qualitativement. Dans cette interprétation, le pro-- blème est maintenant de déterminer la position du pic correspondant à $B^1\Pi$. Sur la base de calculs théoriques (interaction de la configuration $4\sigma^{-1}$ avec $5\sigma^{-1}\ 1\pi^{-1}\ 2\pi^{+1}$), H. Lefebvre-Brion suggéra (réf.[68]) que l'état $B^1\Pi$ était localisé dans la bande 22,7-23,7 eV ; de plus les calculs indiquent

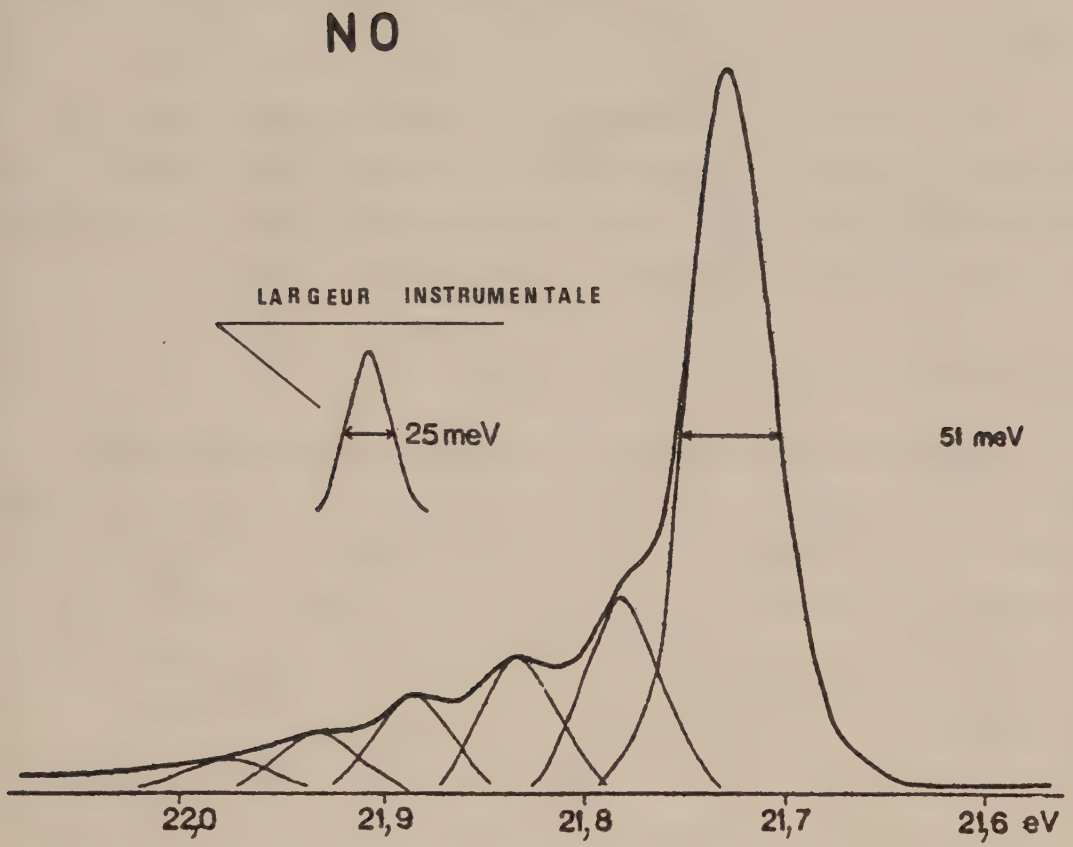


Figure C.24 : Spectre de photoélectron de NO^+ (tiré de Eqvist et al. réf. [67]) obtenu à l'aide d'une lampe à hélium.

que le couplage serait plus fort avec $c^3\Pi$ qu'avec $B^1\Pi$, ce qui expliquerait peut être l'allure différente des bandes dans les spectres de photoélectron (structure plus étendue pour $B^1\Pi$ que pour $c^3\Pi$).

. Pour ce cas intéressant, on peut espérer que les calculs MQDT seront bientôt à même de tenir compte de la vibration dans l'autoionisation électronique et que la théorie pourra trancher entre ces deux interprétations.

3.c. Résultats sur N_2 ; calculs MQDT

Les courbes de sections efficaces partielles de N_2^+ (formation de $X^2\Sigma_g^+$ v = 0,1,2,3 et $A^2\Pi_u$ v = 0, v = 1) ont été obtenues par la méthode CIS et une échelle absolue a été obtenue en normalisant la section efficace totale d'ionisation de X à σ = 8,4 Mb (λ = 718,09 Å) à l'aide des résultats de Samson et al. sur N_2 (réf. [69]). La figure n°26 montre les sections efficaces vibroniques de N_2^+ $X^2\Sigma_g^+$ et la figure n°27 celles de N_2^+ $A^2\Pi_u$. Les courbes montrées en figure n°25 sont des sommes partielles ou totales des courbes des figures n°26 et 27.

3.c.1. Sections efficaces non vibrationnellement résolues (figures n°25 a, b, c)

La section totale (figure n°25.c) est en bon accord avec les résultats de Dehmer et al. (réf. [57]), compte tenu de notre résolution expérimentale qui est moins bonne : $\Delta\lambda$ = 0,8 Å. Nous avons également comparé les sections partielles électroniques avec les résultats de Woodruff et al. (réf. [27]), Plummer et al. (réf. [58]) ; l'accord est très bon, mais il l'est moins lorsque l'on compare la section de $A^2\Pi_u$ avec les résultats de Tabché et al. (réf. [58]) obtenus par fluorescence, l'écart étant expliqué par le fait que la fluorescence des niveaux v = 0 et v = 1 de l'état $A^2\Pi_u$ était très peu détectée par le photomultiplicateur utilisé par Tabché et al. ; or c'est justement $A^2\Pi_u$ v = 0 et v = 1 que nous mesurons. Les pics vus dans les différentes

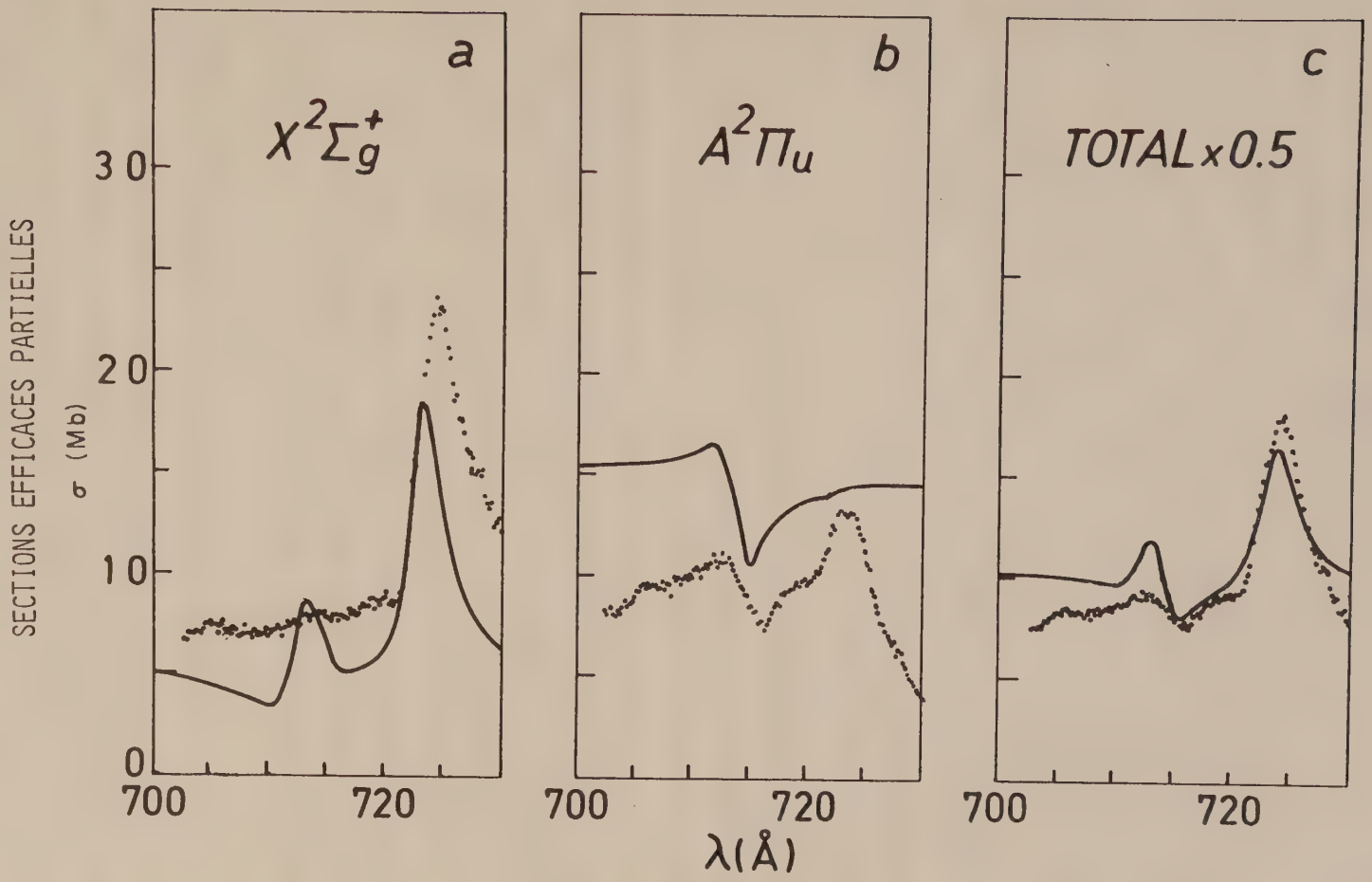


Figure C.25 : Courbes de section efficace (partielle) : production de N_2^+ $X^2\Sigma_g^+$ (a), $A^2\Pi_u$ (b) et N_2^+ (c). Les courbes en traits pleins sont les calculs MQDT de Raoult et al. (réf. [36]).

courbes sont dus à l'autoionisation des états de Rydberg $B^2\Sigma_u^+$, $n \begin{cases} \sigma_g \\ \pi_g \end{cases}$ avec n = 3, 4, suivant l'attribution de Mulliken. Trois séries ont été observées expérimentalement en absorption : deux séries "d'absorption" (une forte et une faible) et une série "d'émission" (responsable des profils en fenêtre). Différents auteurs attribuent la série d'absorption forte comme étant la série $nd\sigma_g$, mais les avis diffèrent quant à l'attribution de la série d'émission ($(n+1)s\sigma_g$ ou bien $nd\pi_g$?) ; nous allons voir que les calculs ab-initio de Raoult et al. (réf. [36]) répondent clairement à cette question. L'examen des sections efficaces partielles électroniques nous amène aux deux conclusions suivantes :

1) La série dite d'émission est observée en quasi totalité, dans un seul canal $A^2\Pi_u$;

2) La série (forte) d'absorption est observée dans les deux canaux mais avec une intensité plus grande dans le canal X que dans le canal A (85 % pour X et 15 % pour A).

Ce dernier résultat est en bon accord avec d'autres résultats (réf. [27]) obtenus par spectroscopie photoélectronique mais en désaccord avec les résultats issus de la technique de détection de la fluorescence des ions (réf. [58]) qui donne une proportion opposée : 15 % pour X et 85 % pour A. Mais il faut souligner que cette dernière technique, certes très sensible, est néanmoins moins directe que la technique de spectroscopie photoélectronique.

3.c.2. Comparaison avec les calculs MQDT (réf. [36])

L'accord est assez satisfaisant compte tenu du fait que 47 paramètres ont du être calculés "ab-initio" pour produire les courbes théoriques (traits pleins des figures n°25.a, b, c). La théorie rend bien compte de la conclusion 1 du paragraphe précédent : la série d'émission n'est vue

que dans le canal $^2\Pi_u$ (fenêtre à 715 Å) ; le pic à 724 Å est reproduit dans le canal $X^2\Sigma_g^+$, légèrement décalé ; les auteurs des calculs invoquent l'autoionisation de membres des séries convergeant vers $A^2\Pi_u$ $v' \geq 2$ comme responsables de ce décalage. Par contre la contribution du pic à 724 Å n'est pa reproduite dans le canal $A^2\Pi_u$ (partition de 100 % (X) et 0 % (A) au lieu de 85 % et 15 % observés expérimentalement). Examinons maintenant les intensités : nous avons reporté, en figure n°25.b, la courbe théorique de Raoult et al. mais corrigée d'un facteur de proportionnalité de 60 %. En effet, dans leurs calculs, il n'est pas tenu compte de la vibration, c'est-à-dire que d'une part les noyaux sont considérés comme fixes ($R = R_e$) et d'autre part tous les niveaux vibrationnels sont considérés comme "ouverts". Or, nos résultats ne concernent que la somme $A^2\Pi_u$ ($v = 0$) + ($v = 1$) ; c'est pourquoi nous avons reporté la courbe (2) qui est la courbe (1) multipliée par 60 % qui représente la proportion ($v = 0$) + ($v = 1$) par rapport à l'enveloppe vibrationnelle complète, obtenue par les facteurs de Franck-Condon. Ce facteur correctif est valable pour la partie "transition directe" c'est-à-dire loin des résonances, mais il est différent à l'endroit des résonances (cf. discussion II.1.a.5). L'accord est meilleur avec la courbe (2) entre les calculs théoriques et la courbe expérimentale.

En ce qui concerne $X^2\Sigma_g^+$, le deuxième pic prévue par la théorie est à peine visible (à 714 Å) et est sans doute dissimulé par l'autoionisation des séries qui convergent vers $A^2\Pi_u$ $v' \geq 2$, qui ne sont pas prises en compte dans les calculs MQDT. Ceci pourrait expliquer aussi pourquoi la partie "transition directe" (c'est le fond continu des courbes expérimentales) semble être sous-estimée par les calculs. Le bon accord entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques permet de conclure quant au problème de l'attribution des pics. En effet, les calculs détaillés de Raoult et al. permettent de connaître la contribution séparée de chaque voie. Clairement le pic localisé à 724 Å est dû à

l'autoionisation de $B^2\Sigma_g^+$, 3"d"σ_g, alors que la fenêtre (715 Å) est due à celle de $B^2\Sigma_g^+$, $3d\pi_g$. Raoult et al. ont montré que les séries Σ ($ns\sigma_g$ et $nd\sigma_g$) ne sont pas pures, c'est-à-dire qu'elles sont mélangées et que seul un caractère dominant ("d" ou "s") les distingue. Le pic (théorique) à 714 Å est dû à la superposition de deux contributions : 4"s"σ_g et $3d\pi_g$.

3.c.3. Sections efficaces vibroniques (figures n°26.a, b, c, d et 27.a, b)

. La courbe de la figure n°26.a ($X^2\Sigma_g^+$ v = 0) reflète la courbe de la section efficace totale de X (figure n°25.a) ce qui est normal puisque c'est ce niveau qui a le plus fort recouvrement vibrationnel avec l'état fondamental (la distribution Franck-Condon est 90 % (v = 0), 9,3 % (v = 1), 0,7 % (v = 2), < 0,5 % (v = 3)). Par contre les autres niveaux vibrationnels font apparaître des pics supplémentaires. Par exemple, la courbe du niveau v = 3 comporte 3 pics supplémentaires (719 Å, 714 Å, 705 Å). Les pics se retrouvent dans les courbes des niveaux v = 1 et 3. Le pic situé à 714 Å correspond exactement aux calculs théoriques reportés sur la figure n°26.c ; il pourrait donc bien s'agir de l'autoionisation de ($B^2\Sigma_g^+$) 4"s"σ_g + $3d\pi_g$. Les autres pics demeurent inconnus ; en effet, l'attribution par Ogawa et al. (réf. [70]) dans le spectre d'absorption d'une structure à 719 Å comme étant due à $A^2\Pi_u$ v = 3, $10s\sigma_g$ parait douteuse car on ne voit pas pourquoi on observerait cet état avec une intensité exceptionnelle comparée aux autres membres de cette série. Pour éclaircir ce point, il faudrait refaire la même expérience que celle que nous avons faite, mais dans le domaine 683-697 Å qui correspond aux membres suivants (n = 4) de la série d'Hopfield. En effet, dans cette région nous sommes au-dessus des seuils d'ionisation de $A^2\Pi_u$ v' $\leq$ 5 ; donc si les structures disparaissent, c'est qu'elles sont dues à des états de Rydberg membres de séries

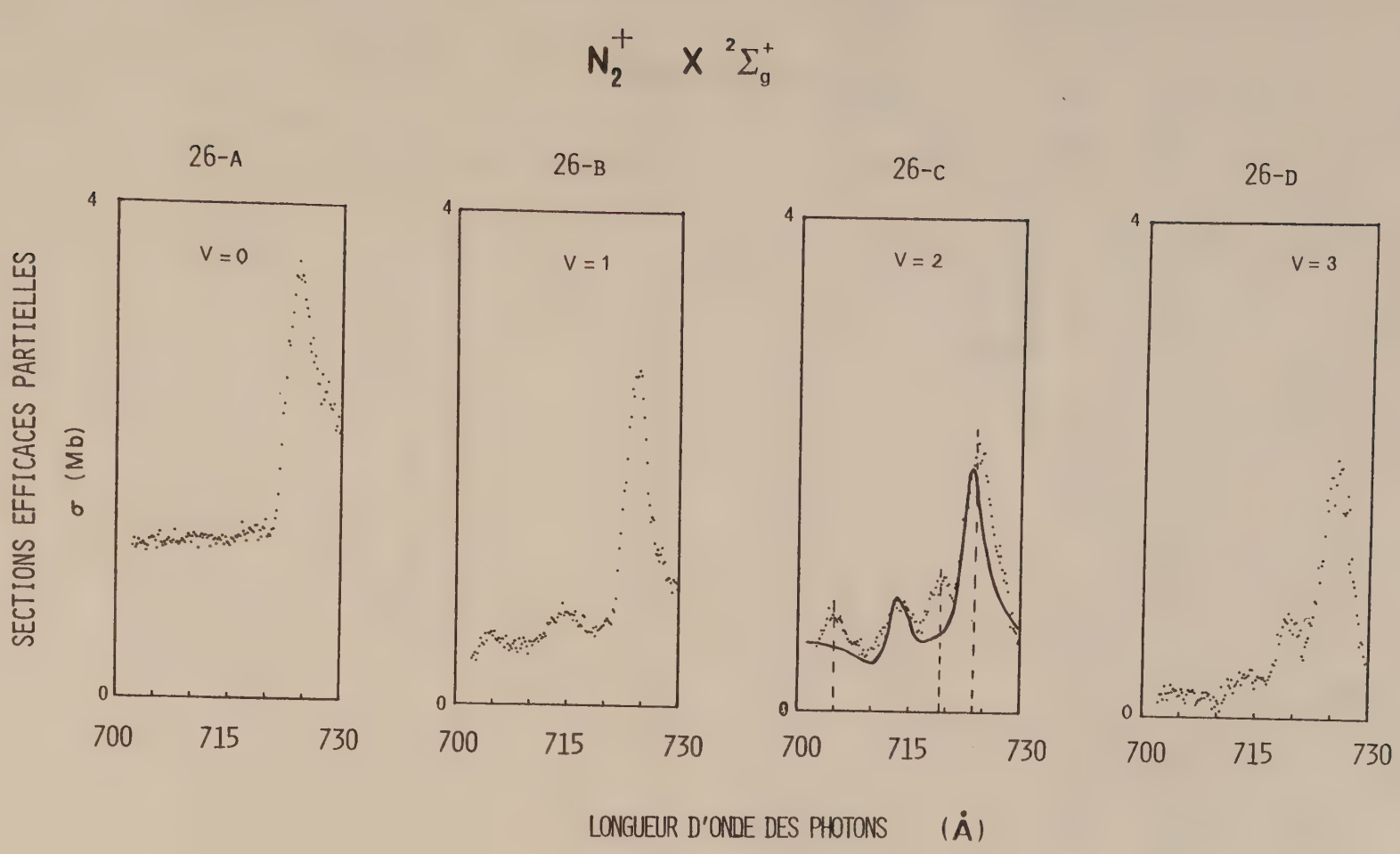


Figure C.26 : Courbes de section efficace partielle : production de N_2^+ $X^2\Sigma_g^+$ v = 0 (a), v = 1 (b), v = 2 (c), v = 3 (d).

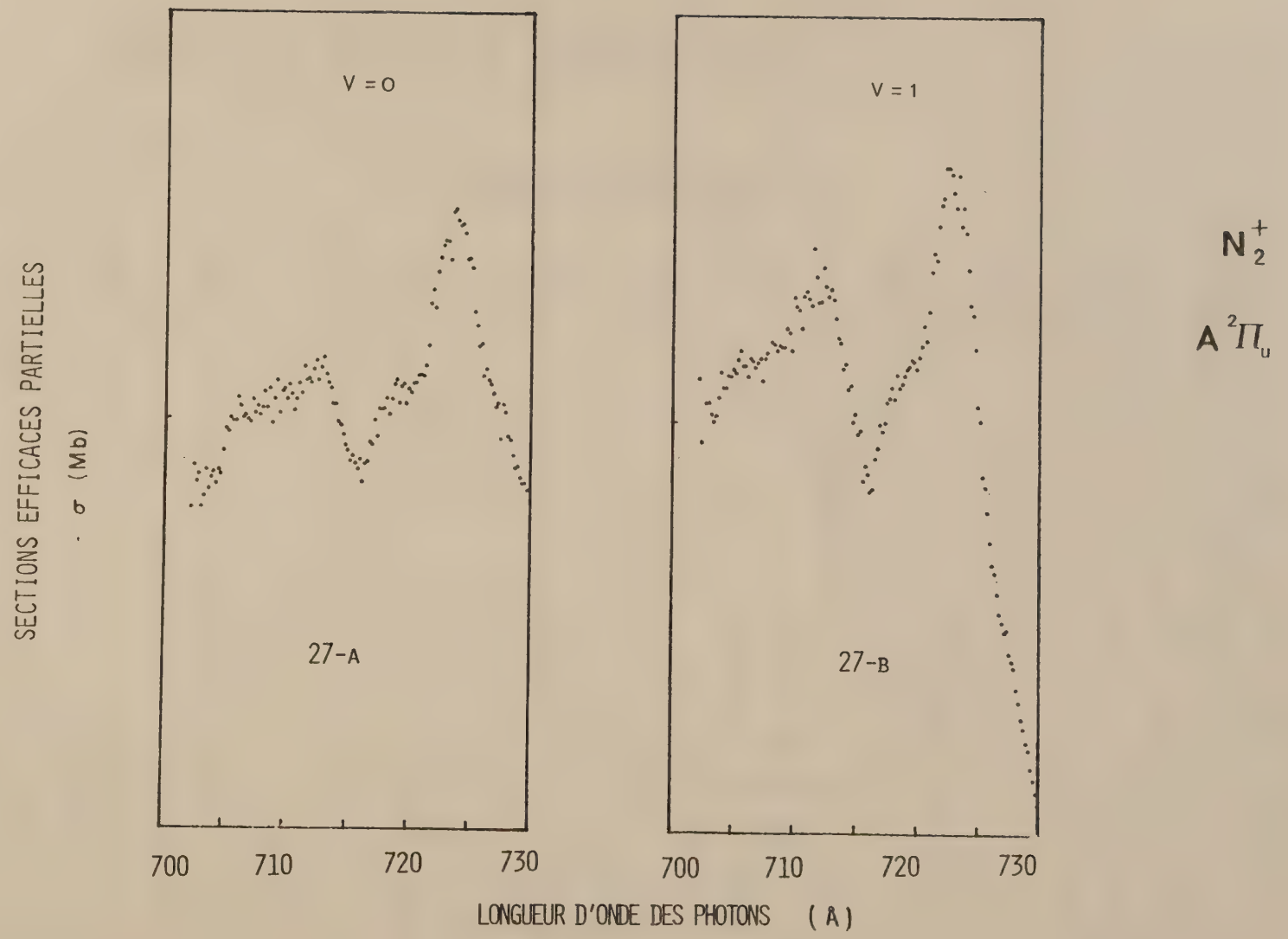


Figure C.27 : Courbes de section efficace partielle : production de N_2^+ $A^2\Pi_u$ v = 0 (a), v = 1 (b).

convergeant vers A, sinon c'est qu'elles appartiennent à des séries convergeant vers B.

Le fait que les pics "supplémentaires" apparaissent dans les niveaux $v \geq 1$ peut s'expliquer par un argument de type Franck-Condon. En effet, la formule (4) de II.1.a.5, donnant les sections efficaces partielles vibroniques, met en évidence le fait que si le recouvrement vibrationnel avec l'état fondamental devient faible (c'est le cas ici dès que $v' \geq 1$), alors la section efficace partielle est donnée par un terme en

$$\frac{1+q^2}{1+\varepsilon^2} F_{on}^2 F_{n\mu}^2 \sigma_{c\mu}^2 ,$$

le terme de "transition directe" (responsable du fond continu) devient négligeable. C'est bien ce que nous observons :

1) les pics "sortent" du fond continu lorsque v augmente (pour $X^2\Sigma_g^+$) ;

2) les pics se symétrisent pour devenir "lorentziens" : profils déterminés par la formule

$$\frac{1+q^2}{1+\varepsilon^2} .$$

. Les courbes de section efficace de $A^2\Pi_u$ v = 0 et 1 ne montrent pas le même comportement car les facteurs de Franck-Condon pour $A^2\Pi_u$ v = 0 et v = 1 sont à peu près identiques.

Notons que le pic à 719 Å semble être présent dans ces sections efficaces, sous forme d'épaulement.

III. DISTRIBUTIONS ANGULAIRES DES PHOTOELECTRONS

Dans ce paragraphe, nous présentons des mesures du paramètre d'anisotropie β, obtenues par les deux méthodes que nous avons décrites dans le chapitre B (II.3). Les résultats se présentent soit sous la forme de courbe continue, soit sous une forme ponctuelle (la détermination de β est alors plus précise puisqu'elle résulte d'une mesure de la section efficace différentielle tous les cinq degrés).

Nous avons vu dans la partie A.II, comment β pouvait varier avec l'énergie. Le travail que nous présentons ici concerne un cas atomique simple : l'ionisation de l'argon en présence des résonances dues à la série de Rydberg $3s3p^6np\,^1P_1$. Nous présentons ensuite un cas moléculaire : l'ionisation de l'oxygène ($O_2^+\ b^4\Sigma_g^-$) dans la région 18-22 eV, déjà étudiée en section efficace en C.II.2.

1. Cas atomique : Ar (autoionisation de la série $3s3p^6np\,^1P_1$)

1.a. Présentation des résultats

L'état fondamental de l'argon est décrit par la configuration $3s^23p^6\,^1S_o$. L'ionisation en couche 3p conduit aux deux états $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ de l'ion. Le continuum de chacun de ces états est composé de deux ondes partielles : εs et εd (correspondant à $\Delta\ell = \pm 1$). C'est l'interférence entre l'onde s et d qui va déterminer la valeur du paramètre d'anisotropie β.

La figure n°28 montre la variation de β et de σ pour la production de $Ar^{+2}P_{3/2}$. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

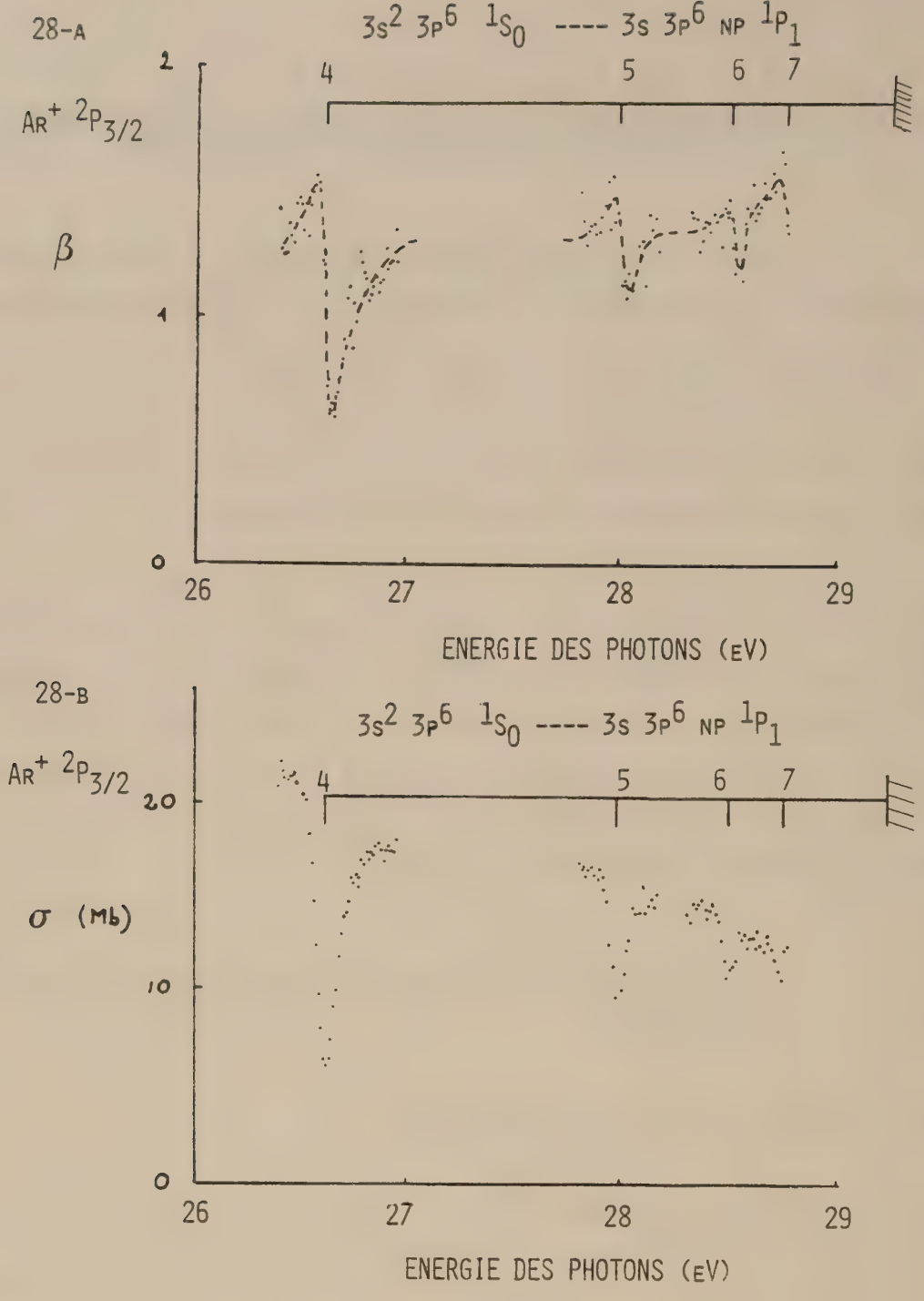


Figure C.28 : a) Courbe de variation du paramètre d'anisotropie β pour la production de $Ar^+\ {}^2P_{3/2}$; la position des membres de la série $3s^2 3p^6\ {}^1S_o \rightarrow 3s3p^6 np\ {}^1P_1$ est tirée de résultats d'absorption (réf. [72]).

b) Courbe de section efficace partielle : production de $Ar^{+2}P_{3/2}$; région 26-29 eV.

résolution à l'excitation : 0,8 Å soit 55 meV à 26 eV (la largeur des profils à étudier est de 80 meV pour $3s3p^6 4p$),

résolution à l'analyse : 150 meV qui correspond à une énergie de passage de E_a = 2 eV. Cette résolution permet de distinguer les deux composantes spin-orbite de l'ion distantes de 180 meV.

Nous avons, dans un premier temps, déterminé les sections efficaces différentielles $\sigma^d(0°)$ et $\sigma^d(90°)$ dans le domaine d'énergie de photon 26-29 eV. La connaissance de la polarisation P, permet alors de déduire la variation de β avec l'énergie. En effet, de la formule :

$$\sigma^d(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi}\left(1 + \beta \frac{(1+3P\cos 2\theta)}{4}\right) \qquad (1)$$

(cf. B.V.3), nous tirons :

$$\beta = \frac{R - 1}{R \frac{(3P-1)}{4} + \frac{(3P+1)}{4}} \text{ où R est le rapport } \frac{\sigma^d(0°)}{\sigma^d(90°)}$$

La figure n°28.a est le résultat d'un tel calcul. Connaissant $\beta(E)$, on peut alors déduire la section efficace partielle (non différentielle !) par :

$$\sigma = 4\pi\sigma^d(0°) \frac{1}{1+\beta\frac{(1+3P)}{4}}$$

La courbe ainsi obtenue est reportée en figure n°28.b ; on l'a normalisée en un point λ = 469,5 Å, $\sigma(Ar^{+2}P_{3/2}$ = 21,8 Mb) d'après la valeur de Dehmer et al. (réf. [71]). Bien sûr si l'on ne veut pas déterminer la variation de β, il est plus rapide de déterminer σ en mesurant $\sigma^d(\theta_m)$ à l'angle magique θ_m qui annule le coefficient de β dans la formule (1), ce qui est la méthode que nous avons employée dans les résultats exposés précédemment. Notre procédure pour déterminer

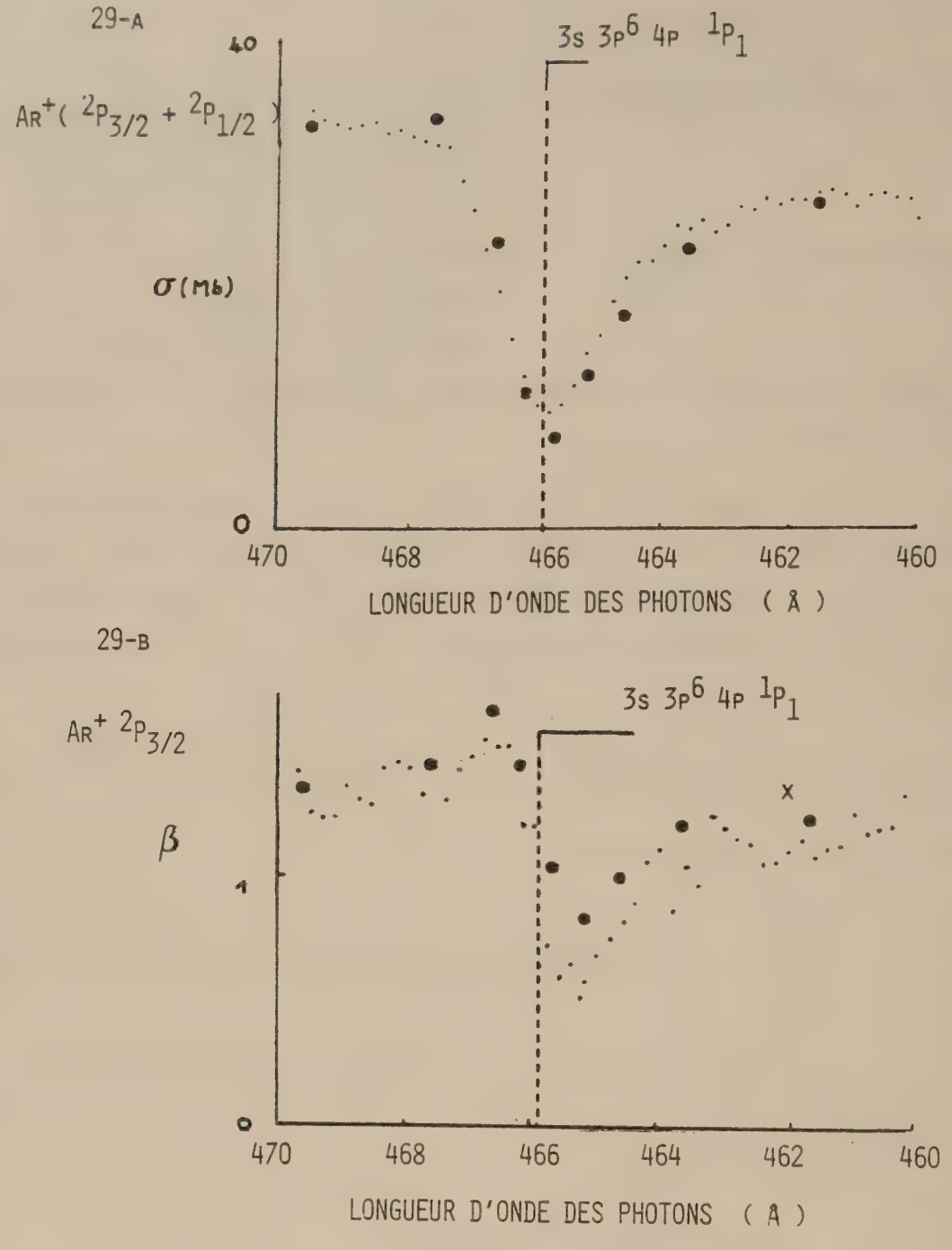


Figure C.29 : a) Courbe de section efficace partielle : production de Ar^+ ($^2P_{3/2}$+$^2P_{3/2}$) - comparaison avec les données d'absorption (•) de Codling et al. (réf. [72]).

b) Courbe de variation de β pour la production de Ar $^2P_{3/2}$; comparaison avec les données de Codling et al. (•) (réf. [72]) et de Dehmer et al. (X) (réf. [71]).

β est spécialement bien adaptée à l'étude des profils le long des résonances.

Nous reportons également en 28.c la mesure du rapport $R_s = \frac{\sigma(^2P_{3/2})}{\sigma(^2P_{1/2})}$ des deux composantes spin-orbite, qui nous permet de déduire la section totale $\sigma(^2P_{1/2})$ connaissant $\sigma(^2P_{3/2})$. La valeur constante de R_s ($\simeq 1{,}95$) est très proche du rapport statistique 2 ; le fait que ce rapport ne change pas le long des résonances indique que, dans le cas de l'argon, l'interaction spin-orbite reste assez faible ; notons également que la courbe $\beta(E)$ établie pour $Ar^{+2}P_{1/2}$ est strictement identique à celle de $Ar^{+2}P_{3/2}$ (résultats non reportés).

Ainsi dans la suite nous considérons que les continua électroniques associés à la formation de $Ar^{+2}P_{3/2}$ et $Ar^{+2}P_{1/2}$ sont orthogonaux et, en particulier, que le formalisme de Fano valable seulement pour décrire la section efficace totale $\sigma(^2P_{3/2}+^2P_{1/2})$ peut s'appliquer également à la description des sections efficaces partielles $\sigma(^2P_{3/2})$ et $\sigma(^2P_{1/2})$.

Clairement, l'autoionisation des états $3s3p^6np\,^1P_1$ donne lieu à des profils asymétriques dans les courbes $\beta(E)$. De plus, *la position des minima*, pour chaque n ($= 4,5,6,7$), est déplacée vers les hautes énergies par rapport aux minima observés dans les courbes de section efficace : les profils de $\sigma(E)$ et $\beta(E)$ sont différents. Pour chaque n, la position de la résonance (E_r dans la terminologie de Fano) se situe au point d'inflexion de la partie gauche des profils (voir figure n°29).

Une conséquence de la variation de β le long de la résonance, est que les sections efficaces différentielles prises à $\theta = 0°$ et $\theta = 90°$ (par rapport au vecteur polarisation) présentent des minima déplacés, comme le montre la

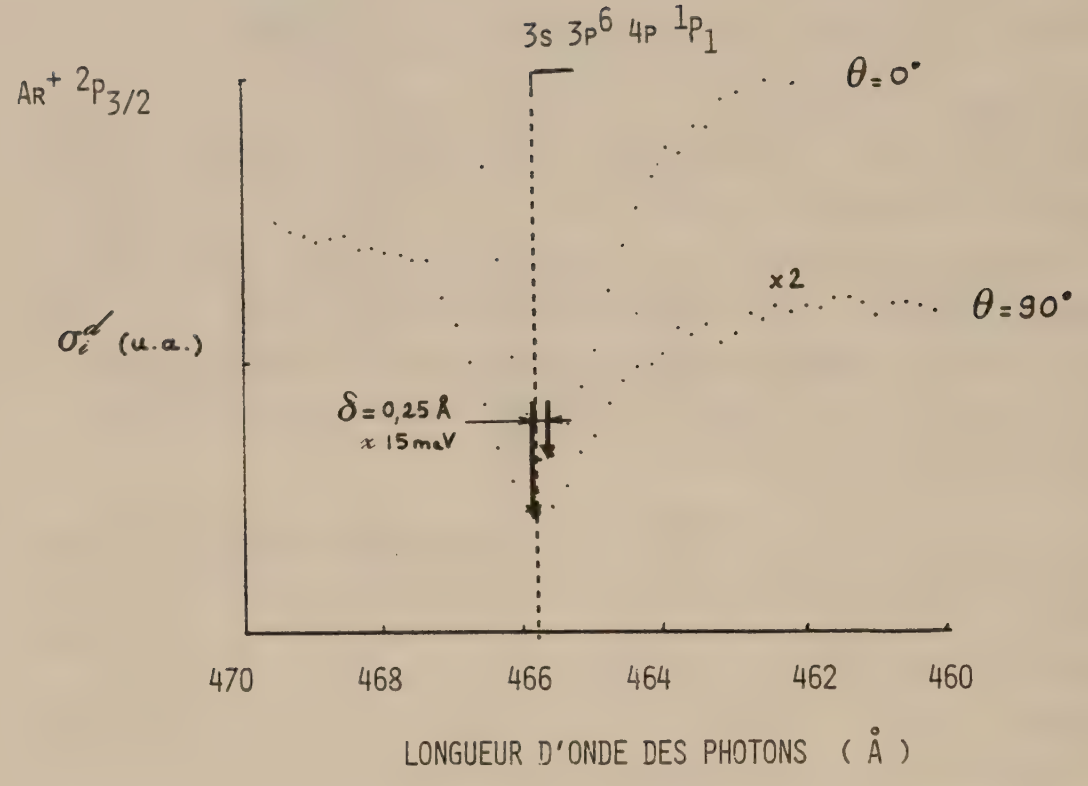


Figure C.30 : Courbes de section efficace partielle : production de Ar^+ ($^2P_{3/2}$) à deux angles $\theta = 0°$ et $\theta = 90°$ par rapport au vecteur polarisation des photons incidents. Le décalage (δ) des courbes est dû à la variation de β le long de la résonance.

figure n°30 : dans le cas présent le déplacement est de 15 meV (avec une polarisation du rayonnement plus forte, il serait plus important). Ce résultat montre l'importance de mesurer la position des résonances sur des sections efficaces prises à *l'angle magique* et non à 0°.

. Comparaison avec d'autres résultats expérimentaux

Nous avons reporté dans la figure n°29, les résultats expérimentaux de Dehmer et al. (réf. [71]) et ceux de Codling et al. (réf. [72]). L'accord est très bon aussi bien en position des courbes qu'en intensité. L'étude de Codling et al. ne concerne que l'état $3s3p^6 4p\,^1P_1$ et non les autres membres ($n > 4$) de la série.

. On sait que l'autoionisation d'une série de Rydberg, est décrite par un nombre restreint de paramètres, en ce qui concerne les sections efficaces, et que ces paramètres (q, ρ^2, σ) varient très peu avec n (voir réf. [22]). Nous trouvons ici le même résultat en ce qui concerne les distributions angulaires étudiées le long d'une même série de Rydberg : en effet, les profils ont la même allure suivant n, avec une largeur allant en décroissant quand n augmente. Ce résultat confirme tout à fait l'analyse théorique de Kabachnik et al. (réf. [73]) que nous étudions maintenant.

1.b. Interprétation

Kabachnik et al. se sont intéressés à la variation du paramètre β ainsi qu'à celle du paramètre P (polarisation de spin des photoélectrons éjectés) le long d'une résonance isolée. Ils considèrent le cas général d'une résonance isolée en interaction avec plusieurs continua d'ionisation ; la théorie est développée à partir du formalisme de Fano (réf. [21]) et reprend les mêmes paramètres.

Ainsi Kabachnik et al. aboutissent à l'expression suivante du paramètre β :

$$\beta(E) = -2\,\frac{X\varepsilon^2+Y\varepsilon+Z}{A\varepsilon^2+B\varepsilon+C} \qquad (2)$$

- ε est l'énergie réduite : $\varepsilon = \frac{E-E_r}{\frac{1}{2}\Gamma}$ E_r est l'énergie de la résonance, Γ en est sa largeur.

- Le dénominateur ne met en jeu que des quantités intervenant pour décrire la section efficace totale, à savoir les paramètres de Fano :

$$A = \frac{\sigma_a+\sigma_b}{4\pi} \qquad B = \frac{2q\sigma_a}{4\pi} \qquad C = \frac{1}{4\pi}\,(\sigma_a q^2+\sigma_b)$$

Rappelons que la section efficace totale est donnée par :

$$\sigma(E) = \sigma_a\,\frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} + \sigma_b.$$

- Le numérateur met en jeu les différents déphasages entre ondes partielles, ainsi que les moments de transition et largeurs d'interaction partielles.

A partir de l'expression (2), Kabachnik et al. déduisent deux résultats fondamentaux :

1) Lorsqu'une seule onde existe (ou prédomine), les termes d'interférence deviennent négligeables et la formule (2) montre que β *reste constant* le long de la résonance.

2) Les quantités X, Y, Z, sont *les mêmes* pour *tous les membres d'une série de Rydberg*. On retrouve donc le résultat expérimental cité dans le paragraphe précédent : l'allure de la variation de β est la même pour chaque n d'une même série. Bien sûr la largeur Γ_n de chaque résonance varie comme $\frac{1}{n^3}$ (cf. réf. [22]) et donc, d'après (2), le pro-

fil de la variation de β sera de plus en plus étroit lorsque n augmente (car Γ_n est présent dans le terme ε) et comme la résolution instrumentale est finie, la profondeur des profils ira également en diminuant. C'est bien le résultat observé dans la figure n°28.

Loin de la résonance ($\varepsilon \to \pm\infty$), l'expression de β devient :

$$\beta \simeq -2\,\frac{X}{A}$$

et l'on retrouve la forumule de Cooper-Zare donnée en A.III.a, car A représente la section efficace totale qui figure au dénominateur de cette formule et X est bien égal au numérateur de cette dernière au facteur -2 près.

Dans le cas de l'argon, seuls deux continua d'ionisation ε_s et ε_d interviennent ; les quantités X, Y, Z sont alors fonction de trois paramètres seulement : α, ω, δ. Leur signification est la suivante :

. $\alpha = \dfrac{\Gamma_s}{\Gamma_d} = \dfrac{\langle\varepsilon_s|H|\phi\rangle}{\langle\varepsilon_d|H|\phi\rangle}$ est le rapport des interactions de chaque onde partielle avec l'état neutre $|\phi\rangle$. On a bien sûr $\Gamma = \Gamma_s + \Gamma_d = |\langle\varepsilon_s|H|\phi\rangle|^2 + |\langle\varepsilon_d|H|\phi\rangle|^2$.

. $\omega = \dfrac{\langle\varepsilon_s|\vec{r}|\varphi_o\rangle}{\langle\varepsilon_d|\vec{r}|\varphi_o\rangle}$ est le rapport des moments de transition dipôlaire (ionisation "directe" à partir de l'état fondamental $|\varphi_o\rangle$).

. $\delta = \delta_d - \delta_s$ est la différence des déphasages de chaque onde partielle.

Un ajustement de la formule (2) avec les données expérimentales permettrait donc, en principe, de déterminer α, ω, δ.

En effet, la section efficace totale (non différentielle) permet la détermination des paramètres q, σ_a, σ_b, E_r, Γ.

Cependant, X, Y et Z sont des fonctions relativement compliquées de α, ω et δ. L'ajustement par moindres carrés de X, Y, Z, est assez simple mais la résolution du système non linéaire $(\alpha,\omega,\delta) = f^{-1}(X,Y,Z)$ demeure délicate, alors que seuls les paramètres α, ω et δ ont une signification physique claire.

En conclusion

- La mesure de la section efficace totale apporte des informations sur les interactions entre l'état neutre et l'état du continuum (q,Γ) ;

- La mesure de la distribution angulaire apport des informations sur les interactions partielles entre l'état neutre et les différentes ondes partielles du continuum (α,ω).

2. Cas moléculaire : O_2

2.a. Présentation et discussion des résultats

Nous avons mesuré la variation de β pour la formation des états $O_2^+ \; b^4\Sigma_g^-$ v = 0,1,2 dans la région 570-660 Å (19-22 eV) déjà étudiée au paragraphe II pour les sections efficaces partielles.

Nous avons procédé à la fois par la mesure des sections efficaces différentielles à $\theta = 0°$ et $\theta = 90°$ (voir paragraphe précédent), ainsi que par quelques mesures plus complètes tous les cinq degrés. Pour la première méthode, nous avons pratiqué un lissage simple (du type polynôme du

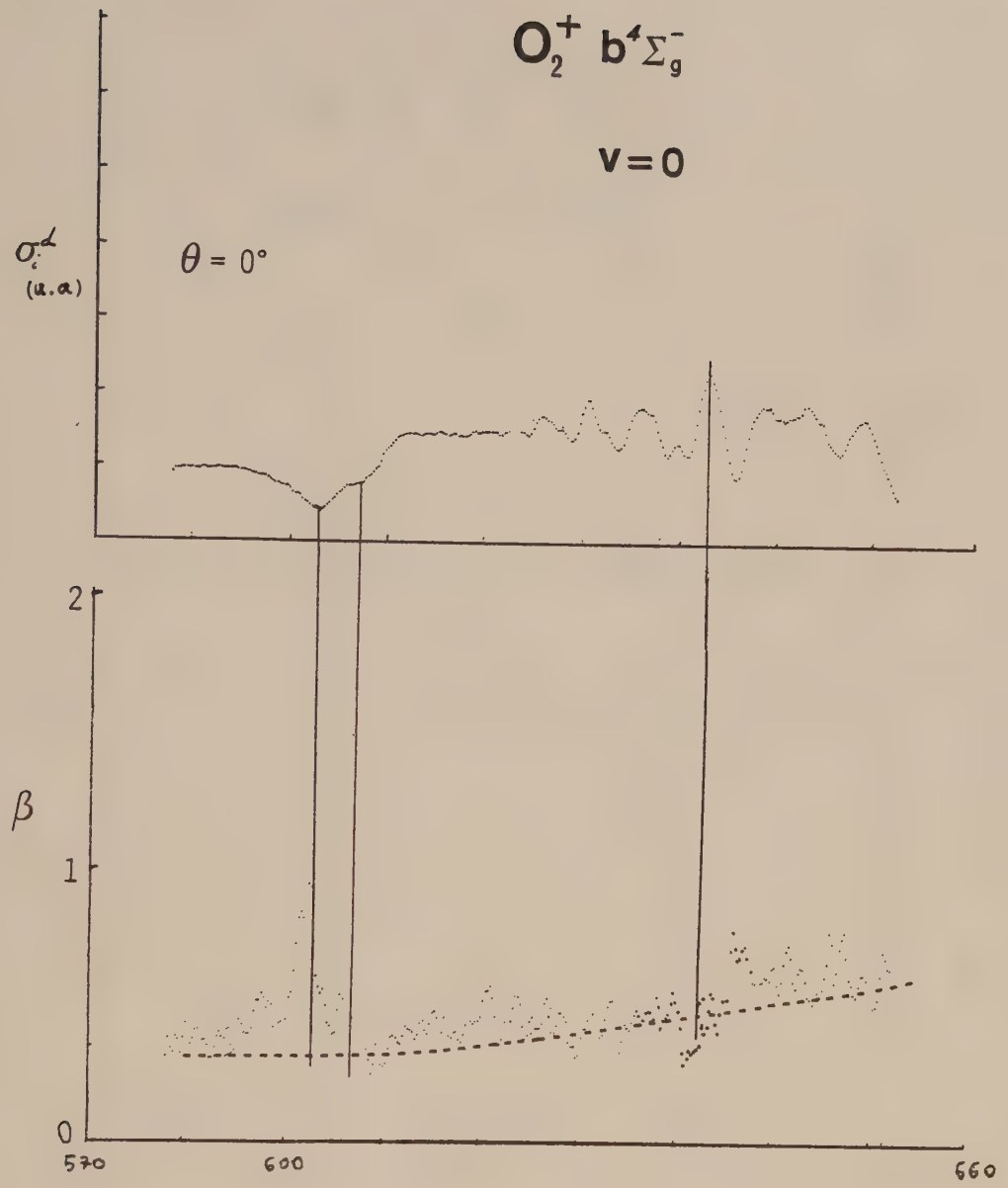


Figure C.31 : Courbe de variation de β pour la production de v=0 de $O_2^+ b^4\Sigma_g^-$ dans la région 570-660 Å .

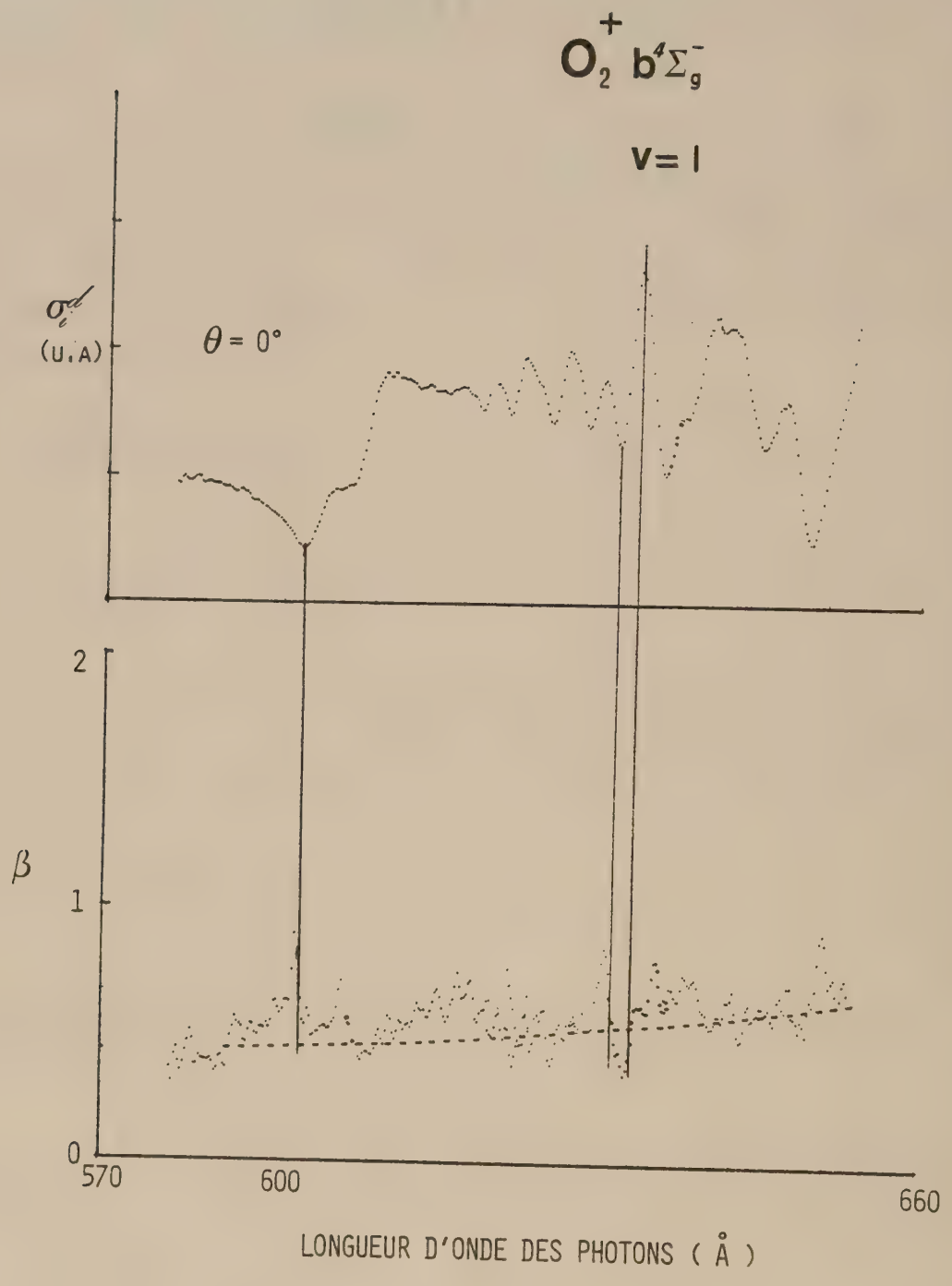


Figure C.32 : Courbe de variation de β pour la production de v=1 de $O_2^+ b^4\Sigma_g^-$ dans la région 570-660 Å .

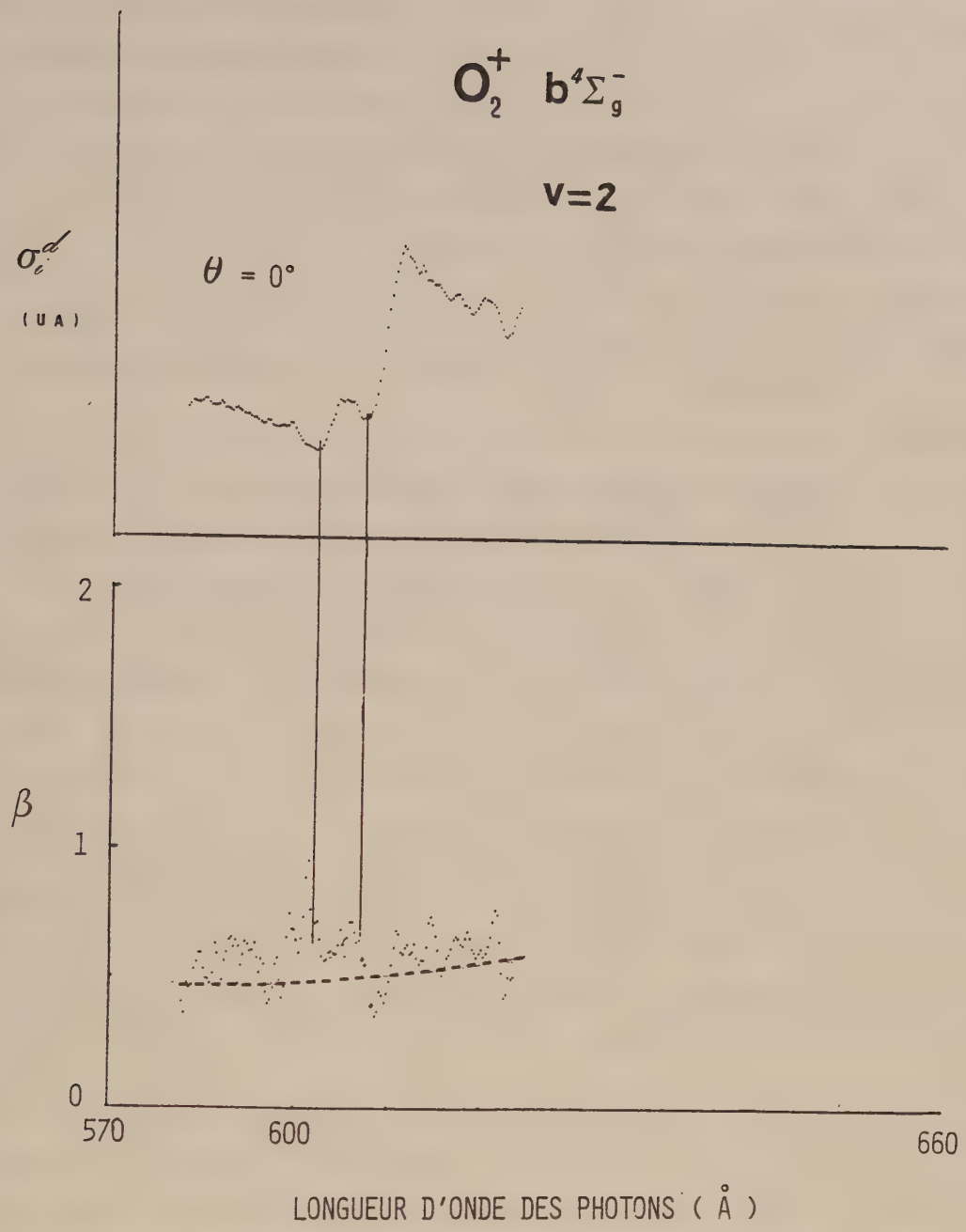


Figure C.33 : Courbe de variation de β pour la production de v=2 de θ_2^+ $b^4\Sigma_g^-$ dans la région 570 - 660 Å .

second degré) des courbes avant de procéder au calcul de β ; cela nous a permis de réduire considérablement le "bruit satistique" des courbes $\beta(\lambda)$. Les résultats sont présentés dans les figures n°31, 32, 33. Pour chaque niveau de vibration nous avons reporté la courbe $\beta(\lambda)$ et la courbe de section efficace différentielle correspondante dans le but d'établir des correspondances entre les structures vues dans chaque courbe. Nous rappelons ici que les sections efficaces partielles non différentielles ont déjà été étudiées au §.II.

- L'allure générale des courbes $\beta(\lambda)$ est, dans chaque cas, une lente décroissance lorsque λ diminue (suggérée dans les figures par les courbes en pointillés). De plus la valeur de β n'est pas la même pour chaque niveau vibrationnel ; les courbes se situent dans l'ordre suivant :

$$\beta_{v=0}(\lambda) \; < \; \beta_{v=1}(\lambda) \; < \; \beta_{v=2}(\lambda) \qquad (4)$$

Le comportement est à rapprocher de celui des courbes de sections efficaces dans la même région : la présence de la résonance de forme $\varepsilon\sigma_u$ dans le continuum de $b^4\Sigma_g^-$ induit, au niveau des sections efficaces vibroniques, des écarts aux distributions Franck-Condon (cf. chapitre C.I.). Dans le cas des distributions angulaires, la résonance de forme induit des variations avec R, distance internucléaire, du mélange des ondes "p" et "f" présentes dans le continuum $\varepsilon\sigma_u$, causant des valeurs différentes de β suivant le niveau de vibration considéré.

Le résultat expérimental est en bon accord qualitatif avec les résultats théoriques de Raseev et al. (réf. [3]) (courbe en trait plein dans les figures n°31, 32, 33). Les valeurs calculées de β sont systématiquement plus élevées que les valeurs expérimentales, mais la décroissance de β lorsque λ diminue, ainsi que l'ordre des courbes donné par

(4), sont bien reproduits. Par exemple, à λ = 584 Å, on obtient la comparaison suivante :

v	β_{exp}	β_{th} (réf. [3])
0	0,38	0,51
1	0,42	0,62
2	0,48	0,69

- Superposées à cette lente décroissance, des structures plus fines apparaissent dans chaque niveau vibrationnel.

Clairement l'autoionisation des états neutres $(c^4\Sigma_u^-)3s\sigma_g$ v = 0 et v = 1, responsables du profil en double fenêtre dans les courbes de sections efficaces partielles (à 592 et 597 Å), induit des pics prononcés dans les courbes de variation de β. Comme dans le cas de l'argon, étudié précédemment, les pics sont décalés par rapport à la position des résonances (minima des courbes de section efficaces). Pour chaque niveau de vibration de l'ion, la valeur du maximum se situe à environ 0,9 pour $c^4\Sigma_u^-$, $3s\sigma_g$ v = 1 ; le deuxième maximum $(c^4\Sigma_u^-)$, $3s\sigma_g$ v = 0 est nettement moins élevé.

Dans la région 600-660 Å, très riche en structures d'autoionisation (cf. §.II), des profils sont observés, décalés par rapport aux sections efficaces comme vu précédemment. Cependant, les profils sont, dans l'ensemble, moins prononcés que ceux observés à 592 Å ; cela suggère que l'autoionisation de la série de Rydberg $B^2\Sigma_g^-$, $np\sigma_g$ v', perturbe moins le rapport des ondes partielles du continuum $b^4\Sigma_g^-$, v", que ne le fait la série $(c^4\Sigma_u^-, ns\sigma_g)$.

Dans les calculs MQDT reproduisant l'autoionisation de $B^2\Sigma_g^-$ $np\sigma_g$ v', il a été souligné par H. Lefebvre et A. Giusti, que les profils observés dans la section efficace

étaient asymétriques ; c'est, à notre avis, la raison pour laquelle nous observons par exemple à 628 Å pour v = 1 ou 631 Å pour v = 0, un profil fortement asymétrique (pic puis fenêtre), inversé par rapport au profil de section efficace (fenêtre puis pic).

2.b. Interprétation

Une description qualitative de la variation de β le long des résonances, pour des molécules linéaires, est donnée par W. Thiel (réf. [74]). Il décompose la valeur de β en deux types de termes ; des termes diagonaux et non diagonaux, c'est-à-dire des termes faisant intervenir une seule onde partielle ($\beta_{\ell\ell}$) et d'autres faisant intervenir deux ondes partielles ($\beta_{\ell,\ell+2}$) :

$$\beta = \sum_{\ell=1}^{\ell_{max}} \beta_{\ell\ell} + \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}-2} \beta_{\ell,\ell+2}$$

Chacun des termes diagonaux et non diagonaux, est lui-même décomposé en une contribution "intrachannel" faisant intervenir la même projection du moment angulaire sur l'axe internucléaire, et une contribution "interchannel" faisant intervenir des projections différentes du moment angulaire.

Ainsi $\beta_{\ell\ell} = \sum_{\alpha} \beta_{\ell\ell}^{\alpha\alpha} + \sum_{\alpha<\beta} \beta_{\ell\ell}^{\alpha\beta}$ α, β projection du moment angulaire sur l'axe,

de même $\beta_{\ell,\ell+2} = \sum_{\alpha} \beta_{\ell,\ell+2}^{\alpha\alpha} + \sum_{\alpha<\beta} \beta_{\ell,\ell+2}^{\alpha\beta}$.

Thiel donne ensuite l'expression $\beta_{\ell\ell'}^{\alpha\beta}$, sous la forme du produit d'un facteur numérique $A_{\ell\ell'}^{\alpha\beta}$, ne dépendant que de α, β, ℓ, ℓ', et d'un facteur $B_{\ell\ell'}^{\alpha\beta}$. Ce dernier est une fraction dont le numérateur fait intervenir les moments de transition $D_{\ell\alpha}$, $D_{\ell'\beta}$ et les déphasages η_ℓ et $\eta_{\ell'}$ des ondes partielles et le dénominateur est toujours le même $\sum_{\ell,\gamma} |D_{\ell\gamma}|^2$

c'est-à-dire le moment de transition total.

Les valeurs de $A^{\alpha\beta}_{\ell\ell}$, sont tabulées et permettent de détermin β dans des cas simples. En effet, si une onde partielle $\ell_1\gamma_1$ prédomine, on peut prédire la valeur de β car on peut négliger la contribution des autres ondes partielles, l'expression de β se réduit alors à :

$$\beta = A^{\gamma_1\gamma_1}_{\ell_1\ell_1} \frac{R_e\left(D^*_{\ell_1\gamma_1} D_{\ell_1\gamma_1}\right)}{|D_{\ell_1\gamma_1}|^2} = A^{\gamma_1\gamma_1}_{\ell_1\ell_1}$$

sauf pour une ionisation Σ (correspondant à $\Delta\Lambda = 0$) avec une onde de type π ($\gamma_1 = \pi$), auquel cas $\beta = \frac{1}{2} A^{\pi\pi}_{\ell_1\ell_1}$.

. Cette formulation permet d'expliquer qualitativement la variation de β avec l'énergie dans le cas de la résonance de forme de l'oxygène.

On sait en effet que le continuum d'ionisation de $O_2^+ b^4\Sigma_g^-$ est dominé, au maximumde la résonance par l'onde $\varepsilon f\sigma_u$ (qui cause l'existence de la résonance de forme) ; par contre, pour de plus faibles énergies cinétiques du photoélectron, l'onde f reste piégée derrière la barrière du potentiel centrifuge, et c'est l'onde $p\sigma_u$ qui prédomine. Si l'on néglige de plus la contribution des ondes π_u, on peut appliquer le formalisme de Thiel de la manière suivante :

Avant la résonance $\beta \simeq A^{\sigma\sigma}_{11} = 0{,}8$ (ionisation Σ),

Au maximum de la résonance $\beta \simeq A^{\sigma\sigma}_{33} = 0{,}53$.

C'est bien le résultat que nous trouvons expérimentalement : décroissance de β à partir du seuil ($\beta_{exp} \simeq 0{,}7$) jusqu'au maximum de la résonance ($\beta_{exp} \simeq 0{,}4$).

. En ce qui concerne la structure d'autoionisation située à 590 Å, la remontée du paramètre β à la valeur de 0,8 pourrait être due à une prédominance de l'onde π_u devant l'onde σ_u à cause de la perturbation introduite par l'état neutre $c^4\Sigma_u^-$ $ns\sigma_g$, v = 1. En effet, cette perturbation se traduit dans les sections efficaces par une interférence destructive : le profil est en fenêtre, et à la résonance ce n'est plus l'onde σ_u qui prédomine, mais le "fond continu" constitué essentiellement de l'onde $p\pi_u$. On trouve alors $\beta \simeq A_{11}^{\pi\pi} = 1,4$ alors que hors résonance on a vu que $\beta \simeq 0,53$. Les résultats expérimentaux sont en accord qualitatif avec ce modèle simple : $\beta_{exp} \simeq 1$ à la résonance alors que hors résonance $\beta_{exp} \simeq 0,4$.

C H A P I T R E D

IONISATION ACCOMPAGNEE D'EXCITATION

- INTRODUCTION 228

- RESULTATS SUR He ET N_2 PRESENTES SOUS FORME D'ARTICLE 229

INTRODUCTION

Ce chapitre concerne l'ionisation accompagnée d'excitation. Nous présentons des résultats sur He, N_2 sous forme d'article. En effet, notre intention n'est pas d'entrer, ici, dans le détail de l'interprétation (ce qui ferait l'objet d'une autre thèse !) mais plutôt d'apporter un complément à l'étude concernant l'ionisation simple faite au chapitre précédent.

Nous avons vu qu'alors les modèles à électrons indépendants reproduisent assez bien les observations expérimentales ; il n'en va pas de même lorsqu'on s'intéresse à l'ionisation accompagnée d'excitation où l'état final de l'ion est décrit par des configurations excitées. Seule la prise en compte des effets de corrélation électronique, conduisant à des calculs d'interactions de configurations dans l'état initial ou dans l'état final de l'ion, ou dans l'état final ion + e^-, permet de prédire correctement l'existence des états ioniques multiplement excités.

Pour l'hélium nous avons mesuré la production de He^+ (2s,2p) (il n'est pas possible de distinguer expérimentalement ces deux composantes) sous forme de section efficace différentielle, spécialement près du seuil d'ionisation situé à 65,4 eV.

Nous nous sommes intéressés dans l'azote à l'ionisation en couche interne de valence : $2\sigma_g^{-1}$. Ce type d'ionisation donne naissance à plusieurs pics, d'intensités comparables, dans le spectre de photoélectron, correspondant à diverses excitations électroniques.

Nuclear Instruments and Methods 208 (1983) 761–766
North-Holland Publishing Company

MEASUREMENTS OF PARTIAL AND DIFFERENTIAL PHOTOIONIZATION CROSS SECTIONS OF HELIUM AND DIATOMIC MOLECULES IN THE 15–100 eV RANGE BY ANGULAR ELECTRON SPECTROSCOPY

P. MORIN [1], M.Y. ADAM [2], I. NENNER [1], J. DELWICHE [3]*, M.J. HUBIN-FRANSKIN [3]* and P. LABLANQUIE [1]

[1] *Département de Physico-Chimie, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 91490 Gif-Sur-Yvette Cédex, France*
[2] *Equipe de Physique Atomique, Université de Paris VII, Place Jussieu, 75005 Paris, France*
[3] *Institut de Chimie, Université de Liège, Sart Tilman, 4000 par Liège 1, Belgium and LURE, Bâtiment 209 c, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cédex, France*

We describe a photoelectron spectroscopy arrangement which uses pulsed synchroton radiation dispersed by a high transmission monochromator working in the 10 to 100 eV range. We present continuous variation of partial cross sections with the radiation energy for the ionization of O_2 in the outer valence shell, for N_2 in the inner valence shell, and for the production of the first ionic excited states of helium; for this last ionic case we also present asymmetry parameter data at the proximity of its thresholds.

1. Introduction

In this paper we present an electron spectroscopy arrangement working with the ACO Synchrotron Radiation (SR, Orsay); its main characteristics are the following:

(a) A grazing incidence monochromator [1] equipped with three toroidal gratings (TGM) scans the 100 to 10 eV range, allowing us to excite the *outer* and the *inner* valence shells of molecules.

(b) Two electron spectrometers with high transmission for photoelectrons of small kinetic energy in order to observe effects which appear near and at the thresholds. In addition we use the pulsed structure of the light beam emitted by the storage ring. We count the photoelectrons in coincidence with the pulsed photons. This operating mode is very efficient at improving the signal to noise ratio.

(c) For a given incident photon energy we have the possibility to measure the angular distribution of the photoelectrons, i.e. differential partial cross sections, as well as partial cross sections.

(d) The combined transmissions of the monochromator and of the electron analysers allow us to use a monochromatized light with a band pass small enough to observe the behaviour of vibrationally resolved ionic state versus the energy of the incident radiation.

(e) The capability to select simultaneously the wavelength of the incoming light and the energy of the photoelectrons leads to a Constant Ionic State Spectrum ("CISS"). This CISS technique gives directly the variation of the partial cross section for a well defined ionic state. This method of operating is well suited to analyse sharp profiles which appear in autoionization processes, for example.

* "Chercheur qualifié" of the Fonds National de la Recherche Sceintifique of Belgium.

2. Experimental set-up

Fig. 1 represents a view of the apparatus. A toroidal mirror focuses the SR onto the entrance slit of the grazing incidence monochromator. The acceptance angle is 12 mrad in the horizontal plane and 5 mrad in the vertical plane. By rotating one of the three gratings, one disperses the incident radiation on the exit slit of the monochromator. The gratings stand [1] can be translated under vacuum in order to set one of them in its working position. The planes of the two mirrors and those of the gratings are perpendicular to the orbit plane of the electrons stored in the ring. So, we lose the high natural polarization of SR and consequently intensity for the transmitted beam. However, the large opening of the monochromator (12 mrad) compensates for this effect, and our set-up has the great advantage of a simple mechanism and easy adjustment. The asymmetric (0.8 m and 1.60 m) TGM provides a high flux as is indicated in fig. 2. The measured polarization of the light P has been evaluated as 60% at energies greater than 50 eV and as 50% for the lower energies. The transmitted higher orders for the two gratings which are characterized in fig. 2 are essentially second order. The rate is roughly 10% for the 2400 g/mm grating (labelled R1); for the 1200 g/mm grating (labelled R2) we found

0167-5087/83/0000–0000/$03.00 © 1983 North-Holland

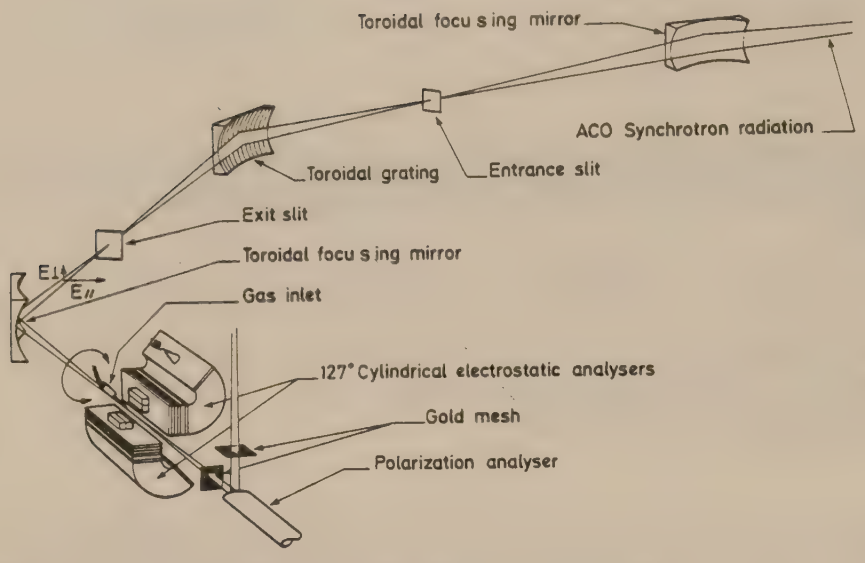


Fig. 1. View of the experimental set-up which uses the ACO SR (Orsay).

a decrease of the percentage of second order from 30% at 75.0 nm down to 15% at 35.0 nm.

After it has been dispersed, the monochromatized light enters the analyser chamber where it crosses at right angles an effusive jet of gas.

After ionization of a sample the ejected electrons are detected by two 127° cylindrical electrostatic analysers with their (10×2 mm^2) slits parallel to the photon beam. For each element a "zoom" lens focuses the electrons onto the entrance slit reducing the losses of electrons due to their acceleration/retardation to the pass energy. The transmissions of the analysers have been determined for the normal pass energies with the well-known cross sections for the formation of the $1s^2S$ ionic state of helium and the $3p\ ^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$ ionic states of argon. The pass energy values are chosen between 1 and 10 eV in order to get a constant resolution of roughly 7% of the pass energy. Two layers of μ metal are fixed inside the vacuum chamber, and reduce the external magnetic field down to one/two mG in the region of the electron trajectories.

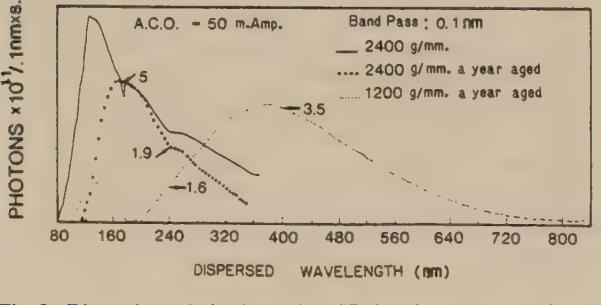


Fig. 2. Dispersion of the incoming SR by the two most frequently used gratings which are placed in high vacuum $\simeq 10^{-8}$ Torr. The maximum photon flux provided by the monochromator is dispersed in a 0.12 nm and a 0.27 nm band pass for the R1 and R2 gratings respectively.

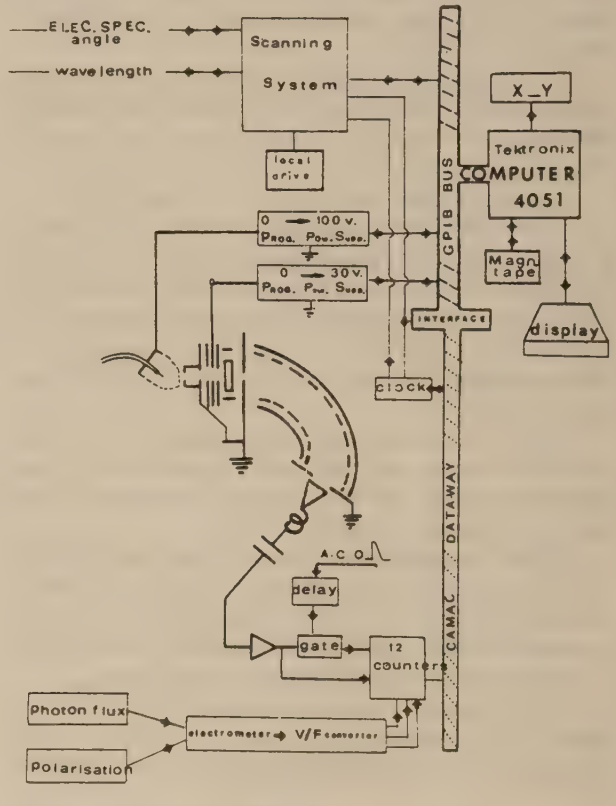


Fig. 3. Data acquistion system.

Fig. 3 shows schematically the data acquisition system. A minicomputer (Tektronix 4051) via a GPI bus allows the choice of the incident light, the angular position of the analysers and their driving power supplies to be programmed. The signals received by the detector [2] are stored by the computer which also displays the spectra.

A turbomolecular pump (270 l/s) plus a cryogenic system (3000 l/s for N_2) maintain a 10^{-7} Torr residual pressure in the 40 l experimental volume; this is separated from the focusing mirror chamber by a capillary which helps an (400 l/s) ionic pump to maintain a pressure of 10^{-7} Torr in this chamber, when it increases from 10^{-8} Torr up to 10^{-4} Torr in the working area.

The first experimental results, presented in the following section, were obtained with one analyser only.

3. Experimental results

3.1. Measurements of partial cross sections

3.1.1. Helium

Photoionization of helium is an illustrative case for which sharp resonances are observed in a CIS spectrum and fig. 4 clearly also shows that our set-up enables measurements to be carried out at the proximity of the thresholds. Recently extensive studies [3,4a] using SR have been performed to observe the partial cross sections for the production of the excited ionic states 2s and 2p versus photon energy, through the 75 to 100 eV region. Our work is the first to give a continuous variation of the 2s plus 2p states cross section, from their unresolved threshold located at 65.4 up to 78 eV. For these experiments the analyser was set at the "pseudo-magic" angle to eliminate the angular photoemission effect; the background has been substracted from the CIS spectra, and these data have been corrected for the analyser transmission.

Our measurements and those obtained by the fluorescence technique [5] are in good agreement at 67 eV but a discrepancy appears at 71 eV. The last predicted values for the 2s plus 2p cross sections versus photon energy are those of Berrington et al. [6], except in the region where the well-known doubly excited states of He occur (see the insert in fig. 4). These calculated cross sections are in good agreement with experimental data. The main conclusion that can be drawn from these calculations [6] is that it is essential to accurately represent the long range 2s–2p dipole coupling as well as the short range correlation effects, in order to obtain the values of the 2s plus 2p cross sections, but also the relative contribution of the 2s and 2p ionic states versus photon energy. In this theoretical framework the position and the width of the 2s $2p^1P_0$ resonance is well produced. The 3s $3p^1P_0$ resonance is clearly visible in the $1s^2S$ and the 2s plus 2p cross sections; its position and its width have not been predicted. Our experimen-

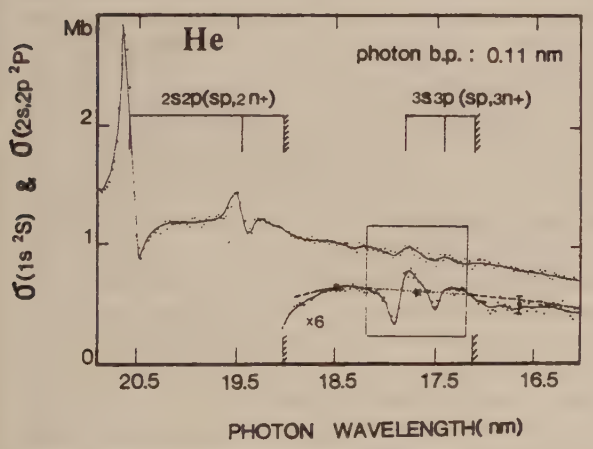


Fig. 4. Partial cross sections for the production of the $1s^2S$ and 2s, $2p\,^2P$ ionic states of helium versus photon energy: (dots), [the σ (1s) is normalized at 20.87 nm to a value found in ref. 6: 1.47 Mb; the vertical bars indicate the positions of the main members of two Rydberg series (sp, $2n+$), (sp, $3n+$); the dashed bars indicate their limits (18.96 nm and 16.98 nm) respectively; (★) are the values reported from ref. 5; (●) is given in ref. 3; dashed and dotted curve: theoretical calculations of ref. 6.

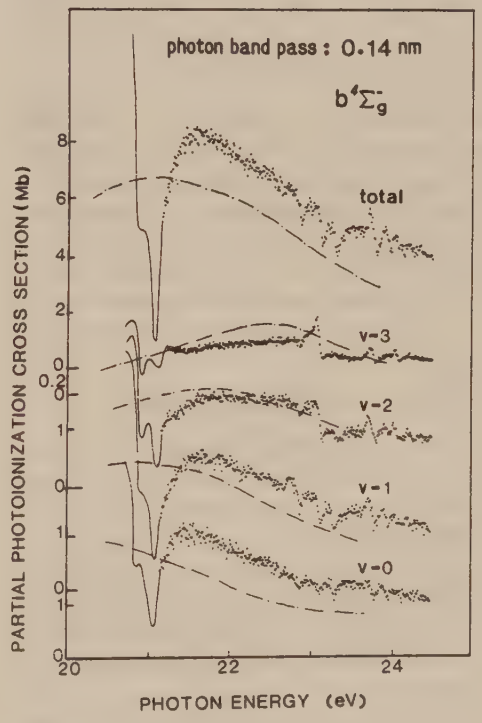


Fig. 5. Partial cross sections for the production of the O_2^+ in the $b^4\Sigma_g^-$ state: (dots); solid curve are reported from ref. 7; dashed–dotted curve: theoretical calculations of ref. 8.

tal data show that these resonances play a major role in the 2s plus 2p partial cross sections.

3.1.2. Oxygen

Excitation of the $3\sigma_g$ outer valence shells; we measured [7] variation of the *vibronic* partial cross sections for the production of the $b^4\Sigma_g^-$ and the $B^2\Sigma_g^-$ ionic states within the energy range from 0.5 eV of the threshold to 24.5 eV. Partial results of this study [7] are presented in fig. 5. They show clear evidence of different behaviour in each vibrational channel ($v = 0$ to 3); the broad feature around 21.5 eV has a maximum which is shifted slightly toward the higher photon energies when the vibrational quantum number v increases. Consequently a significant departure from Frank–Condon distribution is observed. The position of the maximum for the $v = 0$ and $v = 1$ channels may be affected by the proximity of the autoionized resonant $(c^4\Sigma_u^-)\ 3\sigma_g v = 0$, 1 Rydberg states. Nevertheless the width of this feature at 21.5 eV may be evaluated at 2 eV on the $v = 2$ channel and the position of its maxima is in fairly good agreement with shape resonance predicted for this vibronic state and the others by static exchange [8] and multiple scattering calculations [9].

3.1.3. Nitrogen

We report here an example of an inner valence shell excitation i.e. the $2\sigma_g$ of nitrogen. The valence shell of N_2 may be written as:

$$(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^0(3\sigma_u)^0.$$

When N_2 is ionized with radiation of wavelength smaller than 44.0 nm the 2s electrons of the N atoms are excited and two broad and intense peaks are visible in PES spectra, at binding energies of approximatively 29 eV and 38 eV. The results presented here are related to the first peak. It has already been measured [10–12] that for a 40 eV incident energy, its cross section is roughly 11% of the cross section for the production of the following final ionic states:

$$\left(3\sigma_g^{-1}, X^2\Sigma_g^-\right), \left(1\pi_u^{-1}, A^2\Pi_u\right), \left(2\sigma_u^{-1}, B^2\Sigma_u^+\right)$$

which are all single hole configurations. Different theoretical approaches referenced by Honjou et al. [13] and Langhoff et al. [14] agree to assign the peak to a Σ_g^+ final state. This ionic state is the result of the electronic interaction between a single hole configuration with a vacancy in the $2\sigma_g$ orbital and the single and multiple excited ionic configurations with hole operator in the $3\sigma_g$ or $2\sigma_u$ orbitals; namely these configurations are:

$$(2\sigma_g)^1(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2,\ (2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^1(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^2,$$

$$(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g),\ (1\pi_g)^1$$

and $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^1(1\pi_g)^2$.

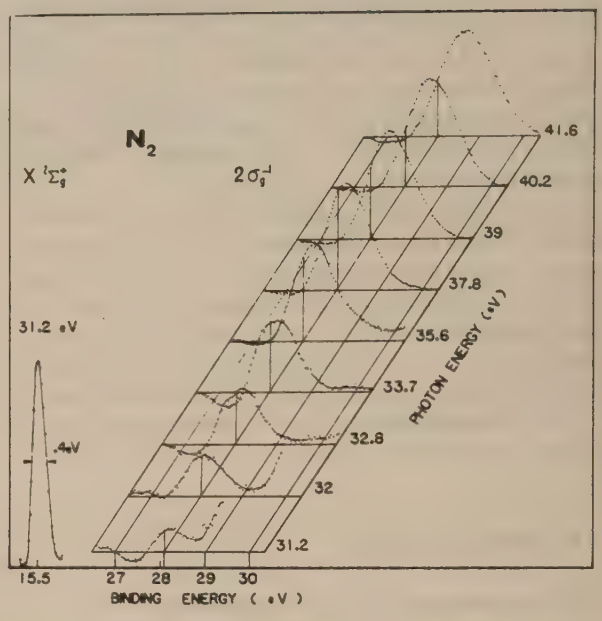


Fig. 6. The $^2\Sigma_g^+$ observed at different photon energies.

These types of mixing of electronic configurations lead to a redistribution of the intensity originally confined to the $2\sigma_g$ hole over several lines of comparable intensities.

In this work we have attempted to resolve structures in this satellite "$2\sigma_g^{-1}$ band" by adjusting the combined resolution of the analyser and the band pass of the monochromator to 0.2 eV. We did not succeed into resolving any structures at an excitation energy for they had already been observed [11–13]. But we clearly observed a structure for a lower excitation energy (31.2 eV) because one of its component vanished; this is shown in fig. 6. We measured by the CIS method the partial cross section for three values of the binding energies of this broad satellite. Then after correction for the transmission of the analyser and for the background signal, these three contributions were added and led to a quantity which represents the variation of the "satellite" band intensity for a binding energy averaged at 28.8 eV. This partial cross section is normalized at a 16 eV kinetic energy to the data given in ref. 10. Our results are reported in fig. 7. The main conclusion that can be drawn from our results is that the predicted shape resonances for the $2\sigma_g^{-1}$ and the $3\sigma_g^{-1}$ seem to be produced in the "satellite" partial cross section and therefore confirm the prediction that this ionic state is a result of the interaction of the single hole operators $(2\sigma_g^{-1})$ and $(3\sigma_g^{-1})$. Our results also show that the Wight et al. [11] data are not in complete desagreement with those of Hammett et al. [12], as has been suggested [10].

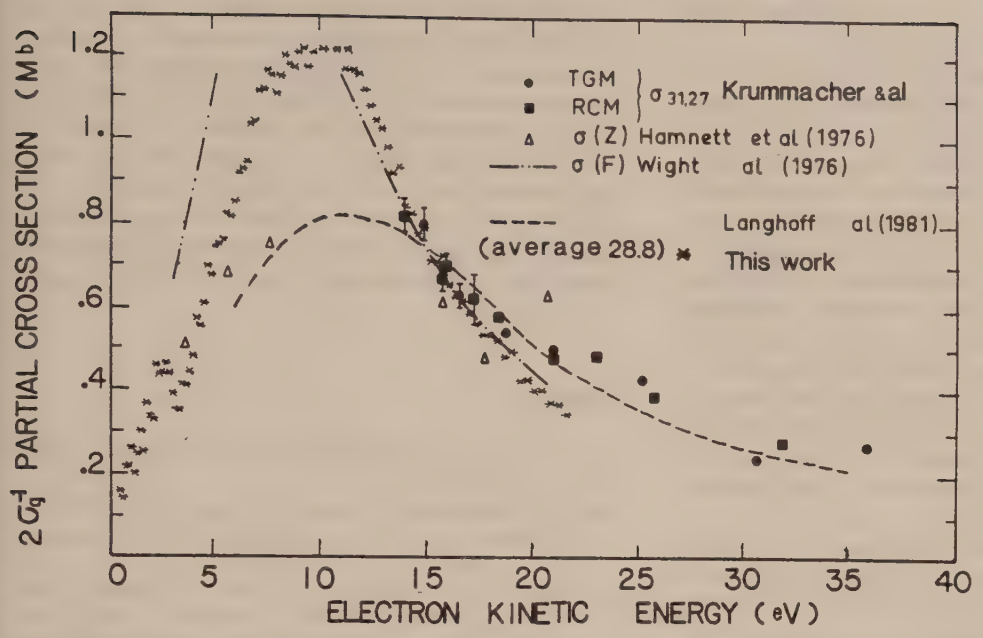


Fig. 7. Partial cross section for the production of the "$2\sigma_g^{-1}$"$2\Sigma_g^+$, versus photon energy; (*): binding energy averaged at 28.8 eV; (++): the CIS spectrum is observed for a binding energy of 29.2 eV.

3.2. Measurements of differential partial cross sections

In the vacuum ultraviolet region where dipole transitions dominate, the angular distribution of photoelectrons ejected from atoms and molecules is given by the following expressions valid for elliptically polarized SR and our experimental set-up:

$$N_j = \left(\frac{\sigma_j}{4\pi}\right) k(h\nu)\left(1 + \frac{\beta}{4}(3P\cos(2\theta) + 1)\right),$$

where N_j is the measured signal; σ_j is the partial cross section for the ejection of an electron from the jth orbital; β is an asymmetry parameter; P is the polarization of the transmitted light, θ is the angle between the greatest component of the electric vector and the direc-

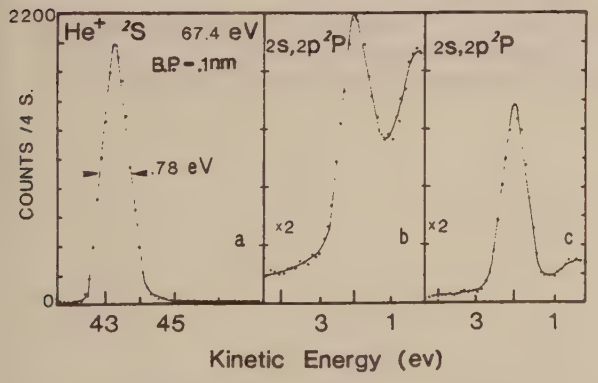


Fig. 8. The photoelectrons are detected without (b) and with (c) the coincidence technique.

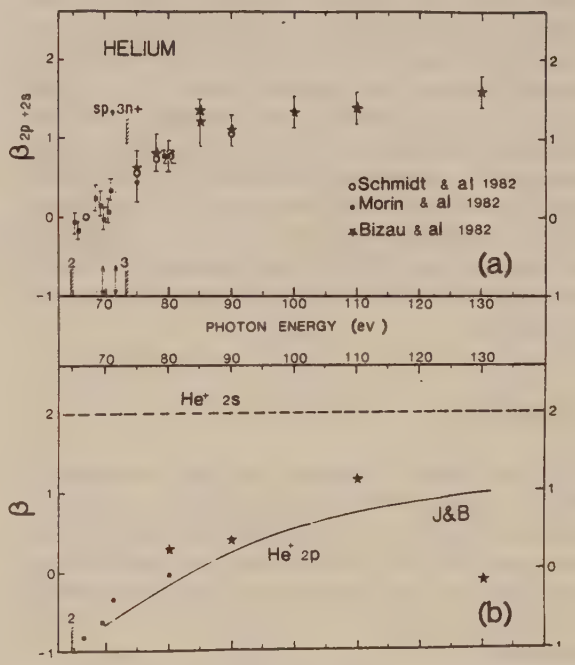


Fig. 9. (a) The symmetry parameter β versus photon energy for the 2s plus 2p ionic states. The dashed bars indicate the 2s, $2p^2p$, 3s, $3p^2p$ thresholds and the two vertical arrows the positions of the principal members of the Rydberg series (sp, $2n+$); these measurements correspond to those shown in the insert of fig. 4 but they have been obtained with a 0.035 nm monochromator band pass; ○ are reported from ref. 15; ★ are given in ref. 4b. (b) β parameter for the 2s and 2p ionic states; solid curve: calculated values given in ref. 16.

tion of the ejected electron; $k(h\nu)$ is a constant which includes the transmission of the analysers.

From the β measurements we may obtain information which is not explicit in the variation of the partial cross sections versus the photon energy. At the proximity of the threshold the ejected electrons from an s orbital of a light atom, or a σ orbital of a light molecule must show a peaked distribution. Then one would measure a β parameter close to the maximum value equal to 2. From this remark it has been suggested that deduce the contribution of two or more unresolved final ionic states of different symmetries (s, p or σ, π) when they contribute to the creation of a single peak in a photoelectron spectrum. This analysis method has been applied to the determination of the relative production of the 2s and the 2p ionic states [4b] of helium as a function of photon energy. We extended their measurements of the β (2p + 2s) final state down to 0.5 eV of the threshold despite the high background. Our experiences were typical examples of the advantage of counting the ejected photoelectrons in coïncidence with the arrival of the ACO pulse; this is shown in fig. 8. The small values of β (2p + 2s) we measured at the threshold are reported in fig. 9; this does not necessary mean that the 2s partial cross section vanishes at these energies. Considering the fluorescence results of Woodruff et al. [5] which give the distinct contribution of the 2s and 2p partial cross sections, we conclude that the β (2p) decreases down to the minimum value of -1 at the proximity of the threshold. This behaviour has been predicted by Jacobs et al. [16]. The main point of their calculation is a very good description of the initial state of the atom which has not been completely reproduced in the last calculations presented in ref. 6; in counterpart Berrington et al. [6] took into account $n = 2$ correlation effects, but they did not present β parameter calculations.

4. Conclusion

We have tried to improve the ESSR technique in order to obtain a better resolution in the analysis of photoelectrons. Our experimental results show that we have a good tool with which to study resonance effects and partial cross sections as well as angular photoemission effects, far from and at the proximity of the thresholds.

The authors would like to thank P. Leboucher for automatization of the scanning system and C. Depautex for the design of the experimental chamber. We gratfully acknowledge K. Ito for helping us in the setting of the monochromator. We are indebted to R. Botter for continuous encouragement and support. We also thank the technical staff of LURE and the "Laboratoire de L'Accélérateur Linéaire". This work received a financial support from the "Fonds National de la Recherche Scientifique" of Belgium and from the NATO (contract no. 096.82).

References

[1] C. Depautex and F. Wuilleumier, Nucl. Instr. and Meth. 195 (1982) 37.
[2] T.D. Carette and C. Bouchard, US Patent 43 05744 (1981).
[3] F. Wuilleumier, M.Y. Adam, N. Sandner and V. Schmidt, J. Phys. (Paris) Lett. 41 (1980) L373.
[4] J.M. Bizau, F. Wuilleumier, P. Dhez, D.L. Ederer, T.N. Chang, S. Krummacher and V. Schmidt, a: Proc. First European Conf. Atomic Physics, ed., J. Kowalski, VII, p. 1017; b: Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 588.
[5] P.R. Woodruff and J.A.R. Samson, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 110; Phys. Rev. A25 (1982) 849.
[6] K.A. Berrington, P.G. Burke, W.C. Fon and K.T. Taylor, submitted to J. Phys. B.
[7] P. Morin , I. Nenner, M.Y. Adam, J. Delwiche, M.J. Hubin-Franskin, H. Lefebvre-Brion and A. Giusti, Chem. Phys. Lett. 92 (1982) 609.
[8] G. Raseev, H. Le Rouzo and H. Lefebvre-Brion, J. Chem. Phys. 72 (1980) 5701.
[9] S. Wallace, Ph D Thesis, Boston University (1980).
[10] S. Krummacher, V. Schmidt and F. Wuilleumier, J. Phys. B 13 (1980) 3993.
[11] G.R. Wight, M.J. Van Der Viel and C.E. Brion, J. Phys. B 9 (1976) 675.
[12] A. Hammett, W. Stoll and C.E. Brion, J. of Elec. Spec., 8, (1976) 367.
[13] N. Honjou, T. Sasajima and F. Sasaki, Chem. Phys. 57 (1981) 475.
[14] P.W. Langhoff, S.R. Langhoff, T.N. Rescigno, J. Schirmer, L.S. Cederbaum, W. Domcke and Von Niessen, Chem. Phys. 58 (1981) 71.
[15] V. Schmidt, H. Derenbach and R. Malutzki, private communication, to be published.
[16] L. Jacobs and P.G. Burke, J. Phys. B 5 (1972) L67.

CHAPITRE E

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de la photoionisation de quelques systèmes simples (atomes, molécules diatomiques), avec ou sans excitation.

La résolution combinée du monochromateur et de l'analyseur nous a permis de résoudre les niveaux de vibration des ions diatomiques étudiés, donc d'établir des courbes de sections efficaces partielles vibroniques. Dans les différents cas nous avons pu dégager le rôle joué par la vibration dans le processus de photoionisation et tester les différents modèles théoriques existants.

Résonance de forme : d'un point de vue expérimental, nous avons vu que l'existence d'une résonance de forme n'est pas évidente à la seule vue des sections efficaces partielles électroniques, à cause de la superposition, dans le même domaine d'énergie, d'autres résonances. C'est l'analyse des sections efficaces partielles vibroniques qui nous a permis de conclure sans ambiguïté (cas de O_2). Nos résultats montrent en effet des maxima déplacés dans les courbes de sections efficaces, suivant le niveau de vibration de l'ion considéré, mettant en évidence une forte variation du moment de transition électronique avec R (distance internucléaire). Les modèles théoriques reproduisent bien ces déplacements et soulignent la grande sensibilité du potentiel moléculaire à R. Dans chaque cas, les écarts aux distributions de type Franck-Condon (traces d'une variation du moment de transition avec R), sont importantes même loin de la résonance, à la différence d'une résonance d'autoionisation électronique ce qui constitue un critère de distinction. Enfin, en étudiant des systèmes à couche ouverte (O_2, NO), nous avons pu montré l'importance de la prise en compte exacte de l'échange pour des états ne différant que par leur multiplicité.

L'autoionisation électronique, autre processus résonnant, résulte de l'interaction d'un état discret neutre avec un continuum d'ionisation. Dans le cas de l'oxygène, l'étude dans le canal $b^4\Sigma_g^-$ de l'autoionisation des séries de

Rydberg convergeant vers $B^2\Sigma_g^-$, v revêt un caractère spécial :

L'analyse des sections efficaces partielles résolues vibrationnellement ($v \leq 3$) montre une très forte sélectivité ($\Delta v = 0$) pour l'autoionisation de ces états de Rydberg. Une interprétation qualitative de ce phénomène a été donnée en termes de similarité des courbes de potentiel des deux états ioniques b et B (ils sont décrits par la même configuration : $3\sigma_g^{-1}$). Un calcul théorique (Multichannel Quantum Defect Theory) effectué par A. Giusti et H. Lefebvre-Brion a permis d'une part d'assigner les pics observés (série $np\sigma$) et d'expliquer leurs intensités, d'autre part de montrer l'influence de la résonance de forme (observée dans le canal O_2^+, $B^2\Sigma_g^-$) sur les états de Rydberg convergeant vers B : ces états ne sont pas purs et ont un caractère de valence à courte distance internucléaire.

Une étude similaire a été conduite dans NO : nous avons observé l'autoionisation des états de Rydberg, série convergeant vers A, v', dans le canal b, v". La sélectivité vue dans O_2, existe encore mais est beaucoup moins prononcée : le phénomène est quelque peu masqué par le grand nombre d'états neutres présents dans le domaine d'énergie considéré (séries de Rydberg convergeant vers quatre autres états ioniques).

Nous avons également observé, dans les molécules O_2, NO, N_2, l'autoionisation des états de Rydberg appartenant aux séries convergeant vers les états ioniques $2\sigma^{*-1}$ (c'est-à dire O_2^+ $c^4\Sigma_u^-$, NO^+ $c^3\Pi$, N_2^+ $B^2\Sigma_g^+$). Dans chaque cas, l'autoionisation donne lieu à des profils larges, en fenêtre ou asymétriques, qui changent suivant le niveau de vibration considéré de l'ion ; nous avons vu cependant que ce comportement peut s'expliquer en restant dans un modèle où l'opérateur responsable de l'autoionisation ne dépend pas de la variable R (distance internucléaire).

Enfin, des mesures de distributions angulaires (mesure du paramètre d'anisotropie β) ont été effectuées dans Ar et O_2. Dans le cas de l'argon, la variation de β le long des résonances d'autoionisation montre que l'interférence des ondes εs et εd varie fortement, donnant lieu à des profils (de β) identiques pour toute la série de Rydberg étudiée. Dans le cas de l'oxygène, les mesures de β confirment la validité des modèles théoriques décrivant la résonance de forme, car l'accord qualitatif est bon quant à la variation de β avec l'énergie (β minimum au maximum de la résonance), ainsi qu'avec la variation de β suivant le niveau de vibration de l'ion considéré.

Nous avons enfin étudié l'ionisation, accompagnée d'excitation, de He et de N_2.

La section efficace partielle (production de He^+ (2s+2p)) obtenue par la méthode "CIS", est en bon accord avec les résultats de fluorescence obtenus par Woodruff et al. Notre contribution se situe dans la mesure du paramètre β que nous avons pu mesurer très près du seuil (0,5 eV) et au-delà. La mesure du rapport 2p/2s par fluorescence jointe à nos mesures globales ont permis la détermination de $\beta(2p)$ près du seuil : -1. Ceci confirme les calculs de Jacobs et al. et infirme ceux de Chang et al.

Nos mesures sur N_2 $(2\sigma_g^{-1})$ ont permis de combler le manque de données expérimentales dans la région d'énergie 35-45 eV et de déterminer assez précisément la position de la résonance de forme présente dans ce canal. L'accord avec les calculs de Langhoff et al. et Wallace et al. est moyen.

Dans l'avenir, nous espérons que les mesures de sections efficaces partielles et de paramètre d'anisotropie β, vibrationnellement résolues vont continuer à se développer, et que la théorie qui tient compte de la vibration dans les processus à un électron sera bientôt apte à les inclure dans les problèmes d'autoionisation électronique.

ANNEXES

Annexe A.1 243

Annexe B.1 245

Annexe C.1 251

Annexe C.2 255

ANNEXE A.1 : CALCUL DU MOMENT DE TRANSITON $R_{i\to f\varepsilon}$

On prend comme modèle pour décrire la vibration de la molécule, l'oscillateur harmonique (on se restreint donc à des niveaux de vibrations pas trop élevés).

Dans ces conditions, les $|\chi_v^f\rangle$ peuvent s'exprimer dans la base des $|\chi_{v'}^i\rangle$:

$$|\chi_v^f\rangle = \sum_{v'} \langle\chi_{v'}^i|\chi_v^f\rangle|\chi_{v'}^i\rangle$$

En reportant dans (11), il vient :

$$R_{i\to f\varepsilon} = \langle\chi_o^i|\chi_v^f\rangle D(R_e) + \sum_{v'}\langle\chi_o^i|R-R_e|\chi_{v'}^i\rangle\langle\chi_{v'}^i|\chi_v^f\rangle D'(R_e)$$

$$+ \sum_{v'}\langle\chi_o^i|(R-R_e)^2|\chi_{v'}^i\rangle\langle\chi_{v'}^i|\chi_v^f\rangle\frac{D''(R_e)}{2} \qquad (11')$$

qui fait intervenir des termes $\langle\chi_o^i|(R-R_e)^2|\chi_{v'}^i\rangle$, que nous calculons maintenant.

Si l'on utilise les opérateurs "réduits" $X = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}(R-R_e)$ et $P = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}\,p$ (ω est la pulsation de l'oscillateur harmonique), et en définissant $a = \frac{1}{\sqrt{2}}(X+iP)$ et $a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(X-iP)$, on a :

$$a|\chi_v^i\rangle = \sqrt{v+1}\;|\chi_{v+1}^i\rangle$$

et $$a^+|\chi_v^i\rangle = \sqrt{v}\,|\chi_{v-1}^i\rangle$$

d'où l'on déduit : $X|\chi_v^i\rangle = \dfrac{\sqrt{v+1}|\chi_{v+1}^i\rangle+\sqrt{v}|\chi_{v-1}^i\rangle}{\sqrt{2}}$

et aussi $X^2|\chi_v^i\rangle = X(X|\chi_v^i\rangle) = \frac{1}{2}\Big(\sqrt{(v+1)(v+2)}|\chi_{v+2}^i\rangle+(2v+1)|\chi_v^i\rangle+$

$$\sqrt{v(v-1)}|\chi_{v-2}^i\rangle\Big)$$

d'où l'on tire :

$$X|\chi_o^i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\chi_1^i\rangle$$

$$X^2|\chi_o^i\rangle = \frac{1}{2}\left(\sqrt{2}|\chi_2^i\rangle + |\chi_o^i\rangle\right)$$

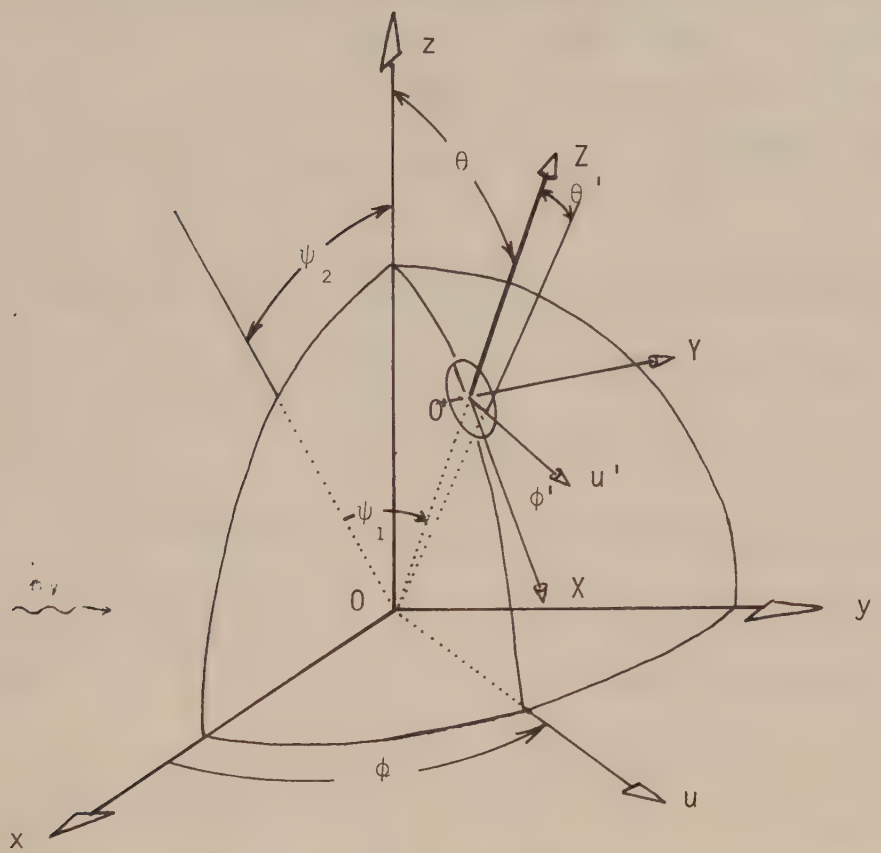
En transposant, en conjugant et en reportant dans (11), on obtient (compte tenu des relations d'orthonormalisation des $|\chi_v^i\rangle$) :

$$R_{i\to f\varepsilon} = \langle\chi_o^i|\chi_v^f\rangle D(R_e) + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\,\frac{1}{\sqrt{2}}\,\langle\chi_1^i|\chi_v^f\rangle D'(R_e) + \frac{\hbar}{m\omega}\,\frac{1}{2}\left(\sqrt{2}\langle\chi_2^i|\chi_v^f\rangle + \langle\chi_o^i|\chi_v^f\rangle\right)\frac{D''(R_e)}{2}$$

Soit en notant F_{vo}^2 les facteurs de Franck-Condon $\langle\chi_o^i|\chi_v^f\rangle^2$:

$$\boxed{R_{i\to f\varepsilon} = F_{vo}D(R_e) + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\,F_{v1}D'(R_e) + \frac{\hbar}{4m\omega}\left(F_{vo} + \sqrt{2}F_{v2}\right)D''(R_e)} \qquad (12)$$

ANNEXE B.1 : DISTRIBUTION ANGULAIRE DE PHOTOELECTRONS : INFLUENCE SUR LA TRANSMISSION D'UN DETECTEUR



Soit Oy l'axe de propagation des photons, Oz l'axe de polarisation (elliptique). On définit :

$$g = \frac{I_x}{I_z} \quad \text{et} \quad P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x}$$ (P : degré de polarisation).

Axe du détecteur : $OZ = \vec{Z}$, $\theta = (\widehat{\vec{z},\vec{Z}})$, $\varphi = (\widehat{\vec{x},\vec{u}})$.

La position du détecteur est aussi définie par les angles ψ_2 (rotation $\perp$ hν) et ψ_1 (rotation // hν). Soit Δ la direction *variable* des électrons éjectés atteignant le détecteur. Δ est définie par : $\theta' = (\widehat{\vec{Z},\Delta})$, $\varphi' = (\widehat{\vec{X},\vec{u}'})$; (par la suite les variables θ' et φ' varient de 0 à 2π et 0 à θ_c).

Si l'on note $\gamma = (\widehat{\vec{z},\Delta})$ et $\alpha = (\widehat{\vec{x},\Delta})$ on a alors (ref B12-B13)

$$\frac{dN}{d\Omega} = \frac{In\ell\sigma}{4\pi}\left[1 - \beta/2 + \frac{3\beta}{4}\left[(\cos^2\alpha+\cos^2\gamma)+P(\cos^2\gamma-\cos^2\alpha)\right]\right] \quad (0)$$

Relations entre (α,γ) et $(\theta,\varphi,\theta',\varphi')$:

$$\vec{Z} = \sin\theta\cos\varphi\,\vec{x} + \sin\theta\sin\varphi\,\vec{y} + \cos\theta\,\vec{z}$$
$$\vec{\Delta} = \sin\theta'\cos\varphi'\,\vec{X} + \sin\theta'\sin\varphi'\,\vec{Y} + \cos\theta'\,\vec{Z}$$
$$\vec{X} = \cos\theta\cos\varphi\,\vec{x} + \cos\theta\sin\varphi\,\vec{y} - \sin\theta\,\vec{z}$$
$$\vec{Y} = -\,\vec{x}\sin\varphi + \cos\varphi\,\vec{y}$$

d'où

$$\vec{\Delta} = \left[\sin\theta'\cos\varphi'\cos\theta\cos\varphi - \sin\theta'\sin\varphi'\sin\varphi + \cos\theta'\sin\theta\cos\varphi\right]\vec{x}$$
$$+ \left[\sin\theta'\cos\varphi'\cos\theta\sin\varphi + \sin\theta'\sin\varphi'\cos\varphi + \cos\theta'\sin\theta\sin\varphi\right]\vec{y}$$
$$+ \left[-\sin\theta'\cos\varphi'\sin\theta + \cos\theta'\cos\theta\right]\vec{z} \qquad (1)$$

(où θ', φ' sont les variables et θ, φ les paramètres).

On a aussi par définition de α, $\beta' = (\vec{O}y,\vec{\Delta})$, γ :

$$\vec{\Delta} = \cos\alpha\,\vec{x} + \cos\beta'\,\vec{y} + \cos\gamma\,\vec{z} \qquad (2)$$

d'où l'on déduit en identifiant (1) et (2) :

$$\cos^2\alpha = \sin^2\theta'\cos^2\varphi'\cos^2\theta\cos^2\varphi + \sin^2\theta'\sin^2\varphi'\sin^2\varphi + \cos^2\theta'\sin^2\theta\cos^2\varphi$$
$$- 2\sin\theta'\cos\varphi'\cos\theta\cos\varphi\,\sin\theta'\sin\varphi'\sin\varphi$$
$$- 2\sin\theta'\sin\varphi'\sin\varphi\cos\theta'\sin\theta\cos\varphi + 2\sin\theta'\cos\varphi'\cos\theta\cos\varphi\cos\theta'\sin\theta\cos$$

$$\cos^2\gamma = \sin^2\theta'\cos^2\varphi'\sin^2\theta + \cos^2\theta'\cos^2\theta - 2\sin\theta'\cos\varphi'\sin\theta\cos\theta'\cos\theta$$

On obtient alors la transmission en intégrant (0) :

$$d\Omega = \sin\theta'\,d\varphi'\,d\theta' \qquad N = \int_0^{\theta_c}\left(\int_0^{2\pi}\frac{dN}{d\Omega}\sin\theta'\,d\varphi'\right)d\theta'$$

Si l'on écrit (0) sous la forme $\frac{dN}{d\Omega} = \frac{In\ell\sigma}{4\pi}\left(1-\beta/2+\frac{3\beta}{4}(S+PD)\right)$

On a alors :

$$\int_0^{2\pi} S\,d\varphi' = \pi\left[\sin^2\theta'(\cos^2\theta\cos^2\varphi+\sin^2\varphi+\sin^2\theta)\right.$$
$$\left. + 2\cos^2\theta'(\sin^2\theta\cos^2\varphi+\cos^2\theta)\right]$$

$$\int_0^{2\pi} D\, d\varphi' = \pi\left[\sin^2\theta'(-\cos^2\theta\cos^2\varphi-\sin^2\varphi+\sin^2\theta) + 2\cos^2\theta'(\cos^2\theta-\sin^2\theta\cos^2\varphi)\right]$$

d'où

$$\mathcal{N} = \int_0^{\theta_c} d\theta' \frac{In\ell\sigma 2\pi}{4\pi}\left[(1-\beta/2)\underline{\sin\theta'}+\frac{3\beta}{8}\left\{\underline{\sin^3\theta'}\left[\cos^2\theta\cos^2\varphi+\sin^2\varphi+\sin^2\theta+ P\left(-\cos^2\theta\cos^2\varphi-\sin^2\varphi+\sin^2\theta\right)\right]+\underline{2\cos^2\theta'\sin\theta'}\left[\sin^2\theta\cos^2\varphi+\cos^2\theta+ P\left(\cos^2\theta-\sin^2\theta\cos^2\varphi\right)\right]\right\}\right]$$

on note $c = \cos\theta_c$.

Il vient :

$$\mathcal{N} = \frac{In\ell\sigma}{2}\left[(1-\beta/2)(1-c)+\frac{3\beta}{8}\left[\left\{(1-P)(\cos^2\theta\cos^2\varphi+\sin^2\varphi) +(1+P)\sin^2\theta\right\}(1-c)\left(1-\frac{1+c+c^2}{3}\right)+\left\{(1-P)(\sin^2\theta\cos^2\varphi)+ +(1+P)\cos^2\theta\right\}(1-c)(1+c+c^2)\times\frac{2}{3}\right]\right]$$

Soit :

$$\boxed{\mathcal{N} = \frac{In\ell\sigma}{2}(1-c)\left(1+\frac{\beta'}{2}c(c+1)\right)} \text{ avec}$$

$$\boxed{\beta' = \beta\times\frac{[(3\cos^2\theta-1)(1+P)+(3\sin^2\theta\cos^2\varphi-1)(1-P)]}{4}}$$

Si l'on exprime β' en fonction de ψ_1 et ψ_2, on aura

$$\cos\psi_1\sin\psi_2 = \sin\theta\cos\varphi$$
$$\cos\psi_1\cos\psi_2 = \cos\theta$$
$$\sin\psi_1 = \sin\theta\sin\varphi$$

d'où

$$\boxed{\beta' = \beta\times\frac{[1-3\sin^2\psi_1+3P\cos^2\psi_1\cos 2\psi_2]}{4}}$$

On obtient donc $\left(\psi_{1m},\psi_{2m}\right) = (35°16',45°)$ tel que $\beta' = 0 \quad \forall P \ \forall \beta$

Si l'on fixe $\psi_1 = 0$ (on déplace le détecteur ⊥ à $h\nu$) on a :

$$\boxed{\psi'_{2m} = \frac{1}{2} \text{ Arc cos } \frac{-1}{3P}}$$

Si l'on fixe $\psi_2 = \pi/2$ (on déplace le détecteur ⊥ à l'axe de polarisation maximum)

$$\boxed{\psi'_{1m} = \text{Arc cos } \sqrt{\frac{2}{3(1-P)}}}$$

Signification des paramètres :

- I flux lumineux total
- n ∝ densité de particules (∝ Pression)
- ℓ longueur d'interaction
- σ section efficace partielle
- c = cos θ_c, θ_c acceptance du détecteur
- β paramètre d'asymétrie
- P degré de polarisation.

Dans le cas d'un analyseur à fente, on prend :

$$\varphi = 0 \ ; \ \psi_1 = 0 \ ; \ \psi_2 = \theta$$

$$\frac{dN}{d\Omega} = \frac{In\ell\sigma}{4\pi}\left(1-\beta/2+\frac{3\beta}{4}(S+PD)\right) \text{ avec cette fois :}$$

$$S = \cos^2\psi'_1\left(1+\psi'^2_2\right)$$

$$D = \cos^2\psi'_1\left(\left(1+\psi'^2_2\right)\left(\cos^2\theta-\sin^2\theta\right)-4\sin\theta\cos\theta\psi'_2\right)$$

ψ'_1 et ψ'_2 repèrent la position courante de détection dans l'analyseur et sont reliées à θ', φ' par

$$\psi'_2\cos\psi'_1 = \sin\theta'\cos\varphi'$$

$$\cos\psi'_1 = \cos\theta'$$

$$\sin\psi'_1 = \sin\theta'\sin\varphi'$$

(on a pris ψ_2' petit donc $\cos\psi_2' = 1$ et $\sin\psi_2' = \psi_2'$),

d'où après intégration sur $\psi_1' \in]-\phi,+\phi[$ et $\psi_2' \in]-\varepsilon,+\varepsilon[$

on a $N \propto 2\varepsilon\ 2\phi\left(1 - \frac{\beta}{8} + \frac{\beta}{8}\ 3P\cos 2\theta\left(1 + \frac{\sin 2\phi}{2\phi}\right)\right)$

On pose $b = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\sin 2\phi}{2\phi}\right)$

d'où $\boxed{\mathcal{N} \propto 2\varepsilon\ 2\phi\left(1 + \beta\frac{(3b-2+3Pb\cos 2\theta)}{4}\right)}$

Signification des paramètres:

- ϕ ouverture angulaire(plan vertical) des fentes
- ε ouverture angulaire (plan horizontal) des fentes
- P degré de polarisation
- β paramètre d'anisotropie

ANNEXE C.1

Eland et al. (réf. [24]), soulignent le parallèle existant entre la formule de Fano donnant la section efficace d'absorption et celle donnant les sections efficaces partielles :

Pour l'absorption, on peut écrire :

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_r \frac{(q^2+2\varepsilon q-1)}{1+\varepsilon^2} \qquad (1)$$

où $\varepsilon = \dfrac{E-E_r}{\frac{1}{2}\Gamma}$ et $\rho^2 = \dfrac{\sigma_r}{\sigma_c} = \dfrac{\sigma_a}{\sigma_a+\sigma_b}$

On peut écrire (1) sous la forme équivalente :

$$\frac{(\sigma-\sigma_c)}{\sigma_c}(1+\varepsilon^2) = \left(\frac{1}{\cos^2\theta} - 2+2\varepsilon\frac{\sin\theta}{\cos\theta}\right)\rho^2 \qquad (2)$$

où θ = Arctg q

Pour les sections efficaces partielles, on obtient à partir de la formule de Starace (réf. [25]), en supposant que l'on détecte un seul continuum μ :

$$\frac{(\sigma_\mu-\sigma_{c\mu})}{\sigma_{c\mu}}(1+\varepsilon^2) = \left(\frac{1}{\cos^2\theta} - \frac{2}{\rho_\mu}\frac{\cos\theta-\delta_\mu}{\cos\theta} + \frac{2\varepsilon}{\rho_\mu}\frac{\sin\theta-\delta_\mu}{\cos\theta}\right)\rho_\mu^2 \qquad (3)$$

où l'on a posé $\alpha(\mu E) = \rho_\mu e^{i\delta_\mu}$

(3) et (2) sont analogues, et identiques si l'on considère le cas d'un seul continuum en interaction avec un état discret (dans ce cas $\rho_\mu = \rho = 1, \delta_\mu = 0$). Supposons que l'on ajuste une section efficace partielle avec la formule (1) au lieu de la formule (3) ; les paramètres q_e, ρ_e, E_r^e, Γ_e, σ_c^e ainsi déterminés doivent être reliés aux paramètres physiques présents dans la formule (3).

On obtient en identifiant (2) et (3) :

$$\sigma_{c\mu} = \sigma_c^e, \quad E_r^e = E_r, \quad \Gamma_\ell = \Gamma \quad \text{et :}$$

$$\begin{cases} \rho_e^2\left(\dfrac{1}{\cos^2\theta_e} - 2\right) = \rho_\mu^2\left(\dfrac{1}{\cos^2\theta} - \dfrac{2}{\rho_\mu}\dfrac{\cos\theta-\delta_\mu}{\cos\theta}\right) & (4) \\ \rho_e^2 \dfrac{\sin\theta_e}{\cos\theta_e} = \rho_\mu^2 \dfrac{\sin\theta-\delta_\mu}{\cos\theta}\dfrac{1}{\rho_\mu} & (5) \end{cases}$$

Les équations (4) et (5) peuvent s'écrire :

$$\left(-\left(\frac{\rho_e}{\rho_\mu}\right)^2\left(\frac{1}{\cos^2\theta_e} - 2\right) + \frac{1}{\cos^2\theta}\right)\frac{\rho_\mu}{2} = \frac{\cos\theta-\delta_\mu}{\cos\theta} \quad (6)$$

$$\frac{\rho_e^2}{\rho_\mu}\,\mathrm{tg}\,\theta_e = \frac{\sin\theta-\delta_\mu}{\cos\theta} \quad (7)$$

On élimine δ_μ en formant la somme $(6)^2+(7)^2$; d'où en posant : $u=\dfrac{\rho_\mu}{\rho_e}$

$$\left(\frac{1}{\cos^2\theta_e}-1\right)\frac{\rho_e^2}{u^2} + \frac{\rho_e^2u^2}{4}\left(\frac{1}{\cos^2\theta}+\frac{1}{u^2}\left(2-\frac{1}{\cos^2\theta_e}\right)\right)^2 = \frac{1}{\cos^2\theta}$$

qui se réduit en :

$$\left[4\mathrm{tg}^2\theta_e\rho_e^2+\rho_e^2\left((1+\mathrm{tg}^2\theta)^2u^4+(1-\mathrm{tg}^2\theta_e)^2\right)\right.$$
$$\left.+2(1+\mathrm{tg}^2\theta)(1-\mathrm{tg}^2\theta_e)u^2\right] = (1+\mathrm{tg}^2\theta)4u^2$$

On pose $v = u^2(1+\mathrm{tg}^2\theta)$ et l'on obtient :

$$v^2+2v\left(1-\mathrm{tg}^2\theta_e-\frac{2}{\rho_e^2}\right)+(1+\mathrm{tg}^2\theta_e)^2 = 0$$

qui se résoud en :

$$v = 1+\mathrm{tg}^2\theta_e+2\mathrm{tg}^2\alpha_e+2\mathrm{tg}\alpha_e\sqrt{1+\mathrm{tg}^2\theta_e+\mathrm{tg}^2\alpha_e}$$

où l'on a posé $\rho_e = \cos\alpha_e$ (car $|\rho_e| < 1$)

d'où l'on déduit la valeur de ρ_μ^2 :

$$\rho_\mu^2 = \rho_e^2 \frac{1+q_e^2+2tg^2\alpha_e+2tg\alpha_e\sqrt{1+q_e^2+tg^2\alpha_e}}{1+q^2} \qquad (8)$$

$$\left(tg^2\alpha_e = \frac{1}{\rho_e^2} - 1\right)$$

et δ_μ par l'équation (7) :

$$\sin\theta-\delta_\mu = \frac{\rho_e^2}{\rho_\mu} \frac{q_e}{\sqrt{1+q^2}}$$

Soit

$$\sin\theta-\delta_\mu = \frac{\rho_e q_e}{1+q_e^2} \sqrt{1+q_e^2+ 2\,tg\alpha_e^2-2tg\alpha_e\ \sqrt{1+q_e^2+tg^2\alpha_e}} \qquad (9)$$

Notons que si l'on est dans le cas d'un seul continuum on a alors :

$\rho_e^2 = 1$ et $q_e = q$ et l'on retrouve bien dans (8) et (9) :

$$\rho_\mu^2 = 1 \text{ et } \delta_\mu = 0.$$

ANNEXE C.2

Ajustement des paramètres : formule donnant les sections partielles.

La formule d'ajustement est la suivante :

$$\sigma_j = \sigma_{jb}+\sigma_{ja}+\Big((\varepsilon_1\varepsilon_2-\sin^2\alpha)^2+(\varepsilon_1+\varepsilon_2)^2\Big)^{-1}\times$$

$$\Big\{\sigma_1(1+q_1^2)\Big((\cos\beta-\cos\alpha\cos\gamma)^2+\cos^2\beta\varepsilon_2^2\Big)+$$

$$2\sqrt{\sigma_1\sigma_2}\Big[\Big((\cos\beta-\cos\alpha\cos\gamma)(\cos\gamma-\cos\alpha\cos\beta)+\cos\beta\cos\gamma\varepsilon_1\varepsilon_2\Big)(1+q_1q_2)$$

$$+\Big(\cos\beta\cos\gamma(\varepsilon_2-\varepsilon_1)+\cos\alpha(\cos^2\gamma\varepsilon_1-\cos^2\beta\varepsilon_2)\Big)(q_1-q_2)\Big]+$$

$$\sigma_2(1+q_2^2)\Big((\cos\gamma-\cos\alpha\cos\beta)^2+\cos^2\gamma\varepsilon_1^2\Big)+$$

$$2\sqrt{\sigma_1\sigma_{ja}}\Big[\cos\beta\Big(q_1(\varepsilon_1\varepsilon_2^2+\varepsilon_1+\varepsilon_2\cos^2\alpha)-\varepsilon_2^2-\sin^2\alpha\Big)$$

$$-\cos\alpha\cos\gamma\Big(\varepsilon_1\varepsilon_2-\sin^2\alpha+q_1(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\Big)\Big]+$$

$$2\sqrt{\sigma_2\sigma_{ja}}\Big[\cos\gamma\Big(q_2(\varepsilon_2^2\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_1\cos^2\alpha)-\varepsilon_1^2-\sin^2\alpha\Big)$$

$$-\cos\alpha\cos\beta\Big(\varepsilon_1\varepsilon_2-\sin^2\alpha+q_2(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\Big)\Big]\Big\} \qquad (1)$$

avec $\varepsilon_{1,2} = \dfrac{E-E_{r_{1,2}}}{\frac{1}{2}\Gamma_{1,2}}$; $\cos^2\beta = \dfrac{\Gamma_{j1}}{\Gamma_1}$; $\cos^2\gamma = \dfrac{\Gamma_{j2}}{\Gamma_2}$

Durup et Lavollée avaient déterminé les valeurs suivantes des paramètres :

$q_1 = -0{,}6011$	$\Gamma_1 = 0{,}1425$ eV	$E_{r_1} = 21{,}0172$	$\sigma_1 = 30{,}97$ Mb
$q_2 = -0{,}7061$	$\Gamma_2 = 0{,}1529$ eV	$E_{r_2} = 20{,}8193$	$\sigma_2 = 41{,}35$ Mb

avec aussi $\alpha = 98°$; les indices 1 et 2 correspondent aux niveaux vibrationnels 1 et 0 respectivement de l'état de Rydberg $c^4\Sigma_g^-$, $3s\sigma_g$ de O_2^+.

Nous avons ordonné la formule (1) en puissance décroissante de E ; nous avons également pris pour σ_{jb} et $\sqrt{\sigma_{ja}}$, des variations linéaires avec l'énergie (pour essayer de rendre compte de la variation du moment de transition avec E due à la résonance de forme). On aboutit alors à une formule du type :

$\frac{\sigma_j}{\sigma_2} = f(E,P_1,\ldots,P_6)$ où f est un polynome du $6^{ème}$ degré, dépendant (de manière non linéaire) des six paramètres P_i sans dimension. L'ajustement de cette formule aux données expérimentales se présentant sous la forme d'un tableau X, Y de 280 points, se fait par moindre carré. La méthode est la suivante : si $S = |Y-F|^2$ (notation matricielle), on cherche à minimiser S, donc à déterminer (P_i) tel que $\vec{\nabla}S = 0$. Cette équation est résolue de manière itérative et en ne gardant que des termes de degré 1 en $\frac{\partial S}{\partial P_i}$.

Le premier jeu de paramètres $(P_i)^1$ est choisi aléatoirement (plusieurs séries d'itérations sont faites pour éviter des minima locaux de S). Une quinzaine d'itérations est nécessaire pour assurer la convergence.

Les calculs ont été faits sur miniordinateur Tektronix 4052.

LEGENDES DES FIGURES

Figure A.1 : Variation du moment de transition avec l'énergie des photons ; exemple de l'hélium. 13

Figure A.2 : Sections efficaces partielles de photoionisation de l'azote (réf. [7]) : la localisation des orbitales près des noyaux influe sur la décroissance des courbes de section efficace à haute énergie. 15

Figure A.3 : Section efficace partielle de photoionisation de l'argon (ref. 7): le minimum de COOPER traduit l'existence d'un point nodal de la fonction d'onde radiale. 16

Figure B.1 : Caractéristiques du rayonnement synchrotron utiles pour notre étude. 35

Figure B.2 : Courbe de réponse spectrale de l'anneau ACO (réf. [4]). 36

Figure B.3 : Schéma d'implantation générale du montage expérimental à partir de l'anneau. 40

Figure B.4 : Schéma du montage expérimental. 42

Figure B.5 : Courbe de rendement photoélectrique de l'or (incidence normale). 47

Figure B.6 : Photographie du monochromateur. 47

Figure B.7 : Schéma de principe du monochromateur.
fente d'entrée fente de sortie mobile
barre sinus 50

Figure B.8 : Courbe de défocalisation. 50

Figure B.9 : Schéma du pilotage du monochromateur (réf. [7]). 53

Figure B.10 : Courbe de transmission à travers un film mince d'aluminium. 56

Figure B.11 : Courbe de transmission des réseaux 1 (2400 t/mm) et 2 (1200 t/mm). 58

Figure B.12 : Variation avec l'énergie du rapport entre le flux de photon en ordre 2 et le flux de photon en ordre 1. 60

Figure B.13 : Schéma du système de détection. 65

Figure B.14 : Trajectoires illustrant la dispersion en énergie en fonction de l'angle de déflexion. 66

Figure B.15 : Prise des données : elle est commandée par un microordinateur Tektronix 4051 qui gère l'ensemble de l'expérience. 70

Figure B.16 : S.P.E. obtenu dans CO : la transmission de l'analyseur est élevée près du seuil. 73

Figure B.17 : Variation avec l'énergie cinétique du temps de vol des photoélectrons (E_a = 2 eV). 80

Figure B.18 : Efficacité de la discrimination temporelle : 18.a : S.P.E. obtenu dans He, 18.b : S.P.E. obtenu dans C_2H_2 ; la discrimination temporelle permet la mise en évidence de certains états (flèches). 81

Figure B.19 : Courbe de section efficace d'ionisation de He : l'ajustement par la formule de Fano (traits pleins) permet de caractériser la structure due à l'autoionisation de He 2s2p. 82

Figure B.20 : Courbe de section efficace d'ionisation de Ar : les structures sont dues à l'autoionisation de Ar $3s3p^6np$. 84

Figure B.21 : S.P.E. obtenu dans He : l'ajustement du pic par une gaussienne (traits pleins) convient parfaitement. 86

Figure B.22 : S.P.E. obtenus dans l'azote avec la raie He I (584 Å) d'une lampe ; la résolution de l'analyseur déterminée par la largeur à mi-hauteur des pics, dépend de l'énergie d'analyse : $\frac{\Delta E_c}{E_a} = 7,5\ \%$. 88

Figure B.23 : S.P.E. obtenus dans l'oxygène ; idem figure n°22. 90

Figure B.24 : S.P.E. obtenus dans l'argon avec $E_a = 1$ eV ; les deux composantes spin-orbite $Ar^{+2}P_{3/2} + {}^2P_{1/2}$ sont plus ou moins bien résolues suivant l'ouverture des fentes du monochromateur. 91

Figure B.25 : Courbes de transmission de l'analyseur pour différentes énergies d'analyse. 96

Figure B.26 : Distributions angulaires établies dans l'argon ($Ar^+ 3p^{-1}$) : le décalage des courbes correspond à une rotation de l'ellipse de polarisation. 99

Figure B.27 : Variation de la polarisation du faisceau incident avec λ. 100

Figure B.28 : Variation de la rotation de l'ellipse de polarisation avec λ. 100

Figure B.29 : Variation de β pour la formation de $Ne^+ 2p^{-1}$: comparaison de nos résultats (●) avec Codling et al. (■), Devenbach et al. (●), Dehmer et al. (★), Wuilleumier et al. (▲). 102

Figure C.1 : Evolution de la fonction d'onde décrivant l'électron placé dans le champ ionique, suivant son énergie cinétique. 110

Figure C.2 : Spectre de photoélectrons des états $b^4\Sigma_g^-$, et $B^2\Sigma_g^-$ de O_2^+ pour une énergie de photon $h\nu$ = 22,633 eV. 113

Figure C.3 : Sections efficaces partielles pour la photoionisation de O_2, laissant l'ion dans les états O_2^+ $b^4\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3. La courbe "totale" est la somme (v = 0)+(v = 1)+(v = 2)+(v = 3). 115

Figure C.4 : Courbes de sections efficaces partielles : production de O_2^+ $B^2\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3 (région 21-25 eV). La courbe "totale" est la somme (v = 0)+(v = 1)+(v = 2)+(v = 3). 116

Figure C.5 : Schéma illustrant l'équivalence d'une orbitale moléculaire σ_g avec une orbitale atomique "d". Les orbitales atomiques $2P_z$ se combinent linéairement pour donner les orbitales moléculaires σ_g et σ_u. 120

Figure C.6 : Description des états accessibles par transition optique : l'état fondamental de O_2 est de symétrie $^3\Sigma_g^-$ et par transition optique on atteint des états de symétrie $^3\Sigma_u^-$ et $^3\Pi_u$. 122

Figure C.7 : Sections efficaces partielles (O_2^+ $b^4\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3, cf. figure n°3), mais reportées sur une échelle d'énergie cinétique du photoélectron éjecté. 124

Figure C.8 : Courbes de sections efficaces électroniques calculées ($MSMX_\alpha$, par Dehmer et al. réf. [5]) avec R fixe (entre 1,824 Å-2,324 Å) (traits pointillés) et moyenné sur R (traits pleins). 126

Figure C.9 : Spectre de photoélectron de NO^+ pour une énergie de photon $h\nu$ = 17,582 eV. La résolution instrumentale de 100 meV ne permet pas de résoudre tous les états, mais permet une déconvolution (trait plein) dont le résultat est donné dans le tableau I. 137

Figure C.10 : Spectre de photoélectron de NO^+ ($A^1\Pi$) pour une énergie de photon $h\nu$ = 19,806 eV. Conditions expérimentales idem figure n°9. 138

Figure C.11 : Courbes de sections efficaces partielles : production de NO^+ $b^3\Pi$ v = 0, v = 1, et $A^1\Pi$ v = 0, v = 1. Les unités verticales sont arbitraires, mais identiques pour toutes les courbes. 140

Figure C.12 : Comparaison de la section efficace $\sigma(b^3\Pi)$ avec les résultats de Southworth et al. (réf. [16]). 143

Figure C.13 : Le déphasage δ est induit par la diffusion de l'électron par le coeur ionique. 163

Figure C.14 : Courbes de sections efficaces partielles : production de O_2^+ $b^4\Sigma_g^-$ v = 0,1,2,3. Les traits pleins sont des calculs théoriques MQDT (réf. [35]). 169

Figure C.15 : Courbes de sections efficaces de O_2^+. 170
a) De photoionisation totale :
1- résultats de Tabché et al. (réf. [8]),
2- résultats de Samson et al. (réf. [6]) : •,
3- nos résultats : courbe de 15.b + 15 Mb (voir texte),
3'- idem 3 mais décalée pour plus de clareté.
b) Partielle de photoionisation (production de $b^4\Sigma_g^-$).

Figure C.16 : Courbes de potentiel des états de Rydberg $B^2\Sigma_g^-$, $np\sigma_u$ $^3\Sigma_u^-$ (série convergeant vers $B^2\Sigma_g^-$). Les courbes en pointillés sont celles des états ioniques. 177

Figure C.17 : Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires illustrant la Rydbergisation. 178

Figure C.18 : Courbes de potentiel des états de Rydberg $B^2\Sigma_g^-$, $np\sigma_u\ ^3\Sigma_u^-$ et $\sigma_u^*\ ^3\Sigma_u^-$ (traits pleins : représentation diabatique), pointillés : croisements évités). 178

Figure C.19 : Courbes de sections efficaces partielles (production de $b^3\Pi$ v = 0,1) de NO^+. 184

Figure C.20 : Courbes de sections efficaces partielles : production de O_2^+ $b^4\Sigma_g^-$ v = 0 et v = 1. 190

Figure C.21 : Idem figure n° 20 mais pour $b^4\Sigma_g^-$ v = 2 et v = 3. 191

Figure C.22 : Courbes de potentiel de O_2^+ (pour le recouvrement vibrationnel de $c^4\Sigma_u^-$ v = 0,1 avec $b^4\Sigma_g^-$ v = 0). 194

Figure C.23 : Courbes de sections efficaces partielles : production de NO^+,
23.a ; état $A^1\Pi$ v = 0 et v = 1,
23.b : état $b^3\Pi$ v = 0 et v = 1. 196

Figure C.24 : Spectre de photoélectron de NO^+ (tiré de Eqvist et al. réf. [67]) obtenu à l'aide d'une lampe à hélium. 199

Figure C.25 : Courbes de section efficace (partielle) : production de N_2^+ $X^2\Sigma_g^+$ (a), $A^2\Pi_u$ (b) et N_2^+ (c). Les courbes en traits pleins sont les calculs MQDT de Raoult et al. (réf. [36]). 201

Figure C.26 : Courbes de section efficace partielle : production de N_2^+ $X^2\Sigma_g^+$ v = 0 (a), v = 1 (b), v = 2 (c), v = 3 (d). 205

Figure C.27 : Courbes de section efficace partielle : production de N_2^+ $A^2\Pi_u$ v = 0 (a), v = 1 (b). 206

Figure C.28 : a) Courbe de variation du paramètre d'anisotropie β pour la production de $Ar^+ {}^2P_{3/2}$; la position des membres de la série $3s^2 3p^6 {}^1S_o \rightarrow 3s3p^6 np {}^1P_1$ est tirée de résultats d'absorption (réf. [72]). 210

b) Courbe de section efficace partielle : production de $Ar^{+2}P_{3/2}$; région 26-29 eV.

Figure C.29 : a) Courbe de section efficace partielle : production de Ar^+ ($^2P_{3/2}$+$^2P_{3/2}$) - comparaison avec les données d'absorption (•) de Codling et al. (réf. [72]). 212

b) Courbe de variation de β pour la production de Ar $^2P_{3/2}$; comparaison avec les données de Codling et al. (•) (réf. [72]) et de Dehmer et al. (X) (réf. [71]).

Figure C.30 : Courbes de section efficace partielle : production de Ar^+ ($^2P_{3/2}$) à deux angles θ = 0° et θ = 90° par rapport au vecteur polarisation des photons incidents. Le décalage (δ) des courbes est dû à la variation de β le long de la résonance. 214

Figures C.31,32,33 : Courbes de variation de β pour la production de v = 0,1,2 de $O_2^+ b^4\Sigma_g^-$ dans la région 570-660 Å. 219 220 221

LISTE DES REFERENCES

Rérérences du chapitre A 267

Références du chapitre B 269

Références du chapitre C 271

LISTE DES REFERENCES (chapitre A)

[1] D.W. TURNER, J. Chem. Phys. 37 (1962) 3007.

[2] F.I. VILESOV, B.L. KURBATOV, A.N. TERENIN, Soviet. Phys. (Doklady) 6 (1961) 490.

[3] J.A.R. SAMSON, Techniques of Vacuum UV Spectroscopy. (New York : Wiley ed.) 1967.

[4] J.L. BAHR , J. BLAKE, J.H. CARVER, S.L. GARDNER and V. KUMAR, J. Quant. Spectrom. Rad. Transfert 12 (1972) 59.

[5] C. COHEN-TANOUDJI, B. DIU, F. LALOE, Mécanique Quantique tome II (Hermann, Paris) (1977) 1291.

[6] W.C. PRICE, Electron Spectroscopy : Theory, Techniques and Applications. (Brundle and Baker ed., Academic Press) 1 (1977) 186.

[7] J. BERKOWITZ , Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy (Academic Press, New York) (1979) 390.

[8] J.W. COOPER, Phys. Rev. 128 (1962) 681.

[9] Pour CS_2 et COS : T.A. CARLSON, M.O. KRAUSE, F.A. GRIMM, J. Chem. Phys. 77 (1982) 179.
Pour CCl_4 et CH_3Br : T.A. CARLSON, M.O. KRAUSE, F.A. GRIMM, P.R. KELLER and J.W. TAYLOR, J. Chem. Phys. 77 (1982) 534.
Pour Cl_2 : T.A. CARLSON, M.O. KRAUSE, F.A. GRIMM and T.A. WHILEY, J. Chem. Phys. 78 (1983) 638.

[10] HALEVI, Proc. Phys. Soc. 86 (1965) 1051.

[11] U. FANO, Phys. Rev. 124 (1961) 1866.

[12] J. COOPER and R.N. ZARE, Lect. Theor. Phys. 11C (1969) 323.

[13] A.D. BUCKINGHAM, B.J. ORR and J.M. SICHEL, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 268 (1970) 147.

[14] M.Ya.AMUSIA, N.A. CHEREPKOV and L.V. CHERNYSHEVA, Phys. Lett. 40A (1972) 15.

[15] T.A. CARLSON, B.E. Mc GUIRRE, A.E. JONAS, K.L. CHENG, C.P. ANDERSON, C.C. LU and B.P. PULLEN, in "Electron Spectroscopy" (D.A. Shirley ed. North Holland) (1972) 207.

* *
*

LISTE DES REFERENCES (chapitre B)

[1] European Synchrotron Radiation Facility, Supplement II : the Machine, D.J. Thompson and M.W. Poole editors, Strasbourg (1979) 17.

[2] J.A.R. SAMSON. Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (Lincoln, Nebraska) (1980).

[3] G. BALLOFET, J. ROMAND and B. VODAR. Compt. Rend. 252 (1961) 4139.

[4] F. WUILLEUMIER. Le rayonnement synchrotron émis par les anneaux de stockage d'Orsay, LURE (1974).

[5] C. DEPAUTEX, P. THIRY, R. PINCHAUX, Y. PETROFF, D. LEPERE, G. PASSEREAU, J. FLAMAND. Nucl. Instr. Meth. 152 (1978) 101.

[6] P. THIRY. Thèse d'Etat, Orsay (1981) 196-220.

[7] P. LEBOUCHER. Notice LURE "Système de pilotage du monochromateur A 64". (janvier 1981).

[8] D. DUBE. Thèse de Maîtrise, Québec (1981).

[9] B. HINDI, J.D. CARETTE et C. BOUCHARD. Brevet : US Patent 4305-744, dec. 1981.

[10] LAPEYRE, ANDERSON, GOBLY, KNAPP. Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 1290.

[11] E.W. PLUMMER, T. GUSTAFSSON, W. GUDAT and D.E. EASTMAN. Phys. Rev. A 15 (1977) 2339.

[12] V. SCHMIDT. Phys. Lett. 45 A (1973) 63.

[13] R.P. MADDEN, K. CODLING. Astrophys. J. 141 (1965) 364.

[14] R.P. MADDEN, L. EDERER, K. COLDING. Phys. Rev. 177 (1969) 136.

[15] P.R. WOODRUFF, L. TOROP and J.B. WEST. J. of Elect. Spect. and Rel. Phen. 12 (1977) 133.

[16] Par exemple : J.M. BIZAU, Thèse 3ème cycle, Orsay (1981).

[17] D.M.P. HOLLAND, A.C. PARR, D.L. EDERER, J.L. DEHMER and J.B. WEST. Nucl. Instr. and Meth. 195 (1982) 331.

[18] J.A.R. SAMSON. J. Opt. Soc. 62 (1972) 7.

* *
*

REFERENCES (chapitre C)

[1] Par exemple, J.B. WEST, P.R. WOODRUFF, K. CODLING, R.G. HOULGATE. J. Phys. B 9 (1976) 407.

[2] J.L. DEHMER, D. DILL and S. WALLACE. Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1005.

[3] G. RASEEV, H. LE ROUZO and H. LEFEBVRE-BRION. J. Chem. Phys. 72 (1980) 570.

[4] P.W. LANGHOFF, C.T. CORCORAN, J.S. SIMS, F. WEINHOLD and R.M. GLOVER. Phys. Rev. A 14 (1976) 1042.

[5] J.L. DEHMER, D. DILL, A.C. PARR. Photophysics and photochemistry in the vacuum UV. S. Mc Glynn, G. Findley and H. Huebner, Reidel Publishing Company, Holland 1982.

[6] J.A.R. SAMSON, J.L. GARDNER and G.N. HADDAD. J. Electr. Spec. Rel. Phen. 12 (1977) 281.

[7] T. GUSTAFSSON. Chem. Phys. Letters 75 (1980) 505.

[8] A. TABCHE-FOUHAILE, I. NENNER, P.M. GUYON and J. DELWICHE. J. Chem. Phys. 75 (1981) 1129.

[9] P.M. DITTMAN, D. DILL and J.L. DEHMER. J. Chem. Phys. 76 (1982) 5703.

[10] A. GERWER, C. ASARO, B.V. Mc KOY and P.W. LANGHOFF. J. Chem. Phys. 72 (1980) 713.

[11] J.L. DEHMER and D. DILL in Electronic and Atomic Collisions, ed. by N. Oda and K. Takayagi (North-Holland, Amsterdam, 1980) p. 195.

[12] J.B. WEST, A.C. PARR, B.E. COLE, D.L. EDERER, R. STOCKBAUER and J.L. DEHMER. J. Phys. B 13 (1980) L 105.

[13] R. STOCKBAUER, B.E. COLE, D.L. EDERER, J.B. WEST, A.C. PARR and J.L. DEHMER. Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 757.

[14] O. EDQVIST, E. LINDHOM, L.E. SELIN and L. ÅSBRINK. Physika Scripta 1 (1970) 25.

[15] O. EDQVIST, E. LINDHOM, L.E. SELIN, H. SJÖRGEN and L. ÅSBRINK. "Rydberg series in small molecules" Arkiv för fysik (Almqvist and Wiksell ed., Stockholm, 1970) p. 439.

[16] S. SOUTHWORTH, C.M. TRUESDALE, P.H. KOBRIN, D.W. LINDLE, W.D. BREWER and D.A. SHIRLEY. J. Chem. Phys. 76 (1982) 143.

[17] J. BERKOWITZ. Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy (Academic, New York, 1979) p. 113.

[18] T. GUSTAFSSON and H.J. LEVINSON. Chem. Phys. Lett. 78 (1981) 28.

[19] C.E. BRION and K.H. TAN. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 23 (1981) 1.

[20] S. WALLÁCE, D. DILL and J.L. DEHMER. J. Chem. Phys. 76 (1982) 1217.

[20bis] P.W. LANGHOFF, Communication privée (octobre 1983).

[21] U. FANO. Phys. Rev. 124 (1961) 1866.

[22] U. FANO and J.W. COOPER. Phys. Rev. A 137 (1965) 1364.

[23] F. MIES. Phys. Rev. 175 (1968) 164.

[24] J.H.D. ELAND, J. BERKOWITZ and J.E. MONAHAN. J. Chem. Phys. 72 (1980) 253.

[25] A.F. STARACE. Phys. Rev. A 16 (1977) 231.

[26] A.L. SMITH. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 268 (1970) 169.

[27] P.R. WOODRUFF and G.V. MARR. Proc. Roy. Soc. A 358 (1977) 87.

[28] J. DURUP, soumis à Laser Chemistry.

[29] Par exemple, M.J. SEATON. Com. At. Mol. Phys. 2 (1970) 37.

[30] U. FANO. Phys. Rev. A 2 (1970) 353.

[31] C. JUNGEN and D. DILL. J. Chem. Phys. 73 (1980) 3338.

[32] A. GIUSTI. J. Phys. B Atom. Molec. Phys. 13 (1980) 3867.

[33] U. FANO. J. Opt. Soc. Am. 65 (1975) 979.

[34] A. GIUSTI-SUZOR, H. LEFEBVRE-BRION. Chem. Phys. Lett. 76 (1980) 132.

[35] P. MORIN, I. NENNER, M.Y ADAM, M.J. HUBIN-FRANSKIN, J. DELWICHE and H. LEFEBVRE-BRION and A. GIUSTI-SUZOR. Chem. Phys. Lett. 92 (1982) 609.

[36] M. RAOULT, H. LE ROUZO, G. RASEEV and H. LEFEBVRE-BRION. J. Phys. B (in press) (1983).

[37] P. MORIN, I. NENNER, P.M. GUYON, L.F.A. FERREIRA and K. ITO. Chem. Phys. Letters 92 (1982) 103.

[38] P. MORIN, I. NENNER, P.M. GUYON, O. DUTUIT and K. ITO. J. Chim. Phys. 77 (1980) 605.

[39] K. CODLING and R.P. MADDEN. J. Chem. Phys. 42 (1965) 3935.

[40] L.C. LEE, R.W. CARLSON, D.L. JUDGE and M. OGAWA. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 13 (1973) 1023.

[41] A. TABCHE-FOUHAILE. Thèse d'Etat (1981) 24.

[42] P.M. GUYON and I. NENNER. Applied Optics, 19 (1980) 4068.

[43] K. CODLING, A.C. PARR, D.L. EDERER, R. STOCKBAUER, J.B. WEST, B.E. COLE and J.L. DEHMER. J. Phys. B 14 (1981) 657.

[44] H. LEFEBVRE-BRION et H. LE ROUZO : Résultats non publiés.

[45] R.S. MULLIKEN. Accounts Chem. Res. 9 (1976) 7.

[46] G. HERZBERG. Spectra of diatomic molecules. (Van Nostrand Reinhold, New York, 1950) p. 329.

[47] M. KRAUSS and D. NEUMANN. J. Chem. Phys. 63 (1975) 5073.

[48] A. GERWER, C. ASARO, B.V. Mc KOY and P.W. LANGHOFF. J. Chem. Phys. 72 (1980) 713.

[49] A. GIUSTI-SUZOR and H. LEFEBVRE-BRION. Chem. Phys. Letters 76 (1980) 132.

[50] A. GIUSTI-SUZOR. J. Phys. B 13 (1980) 3867.

[51] K. YOSHINO and Y. TANAKA. J. Chem. Phys. 48 (1968) 4859.

[52] M. DEHMER and W.A. CHUPKA. J. Chem. Phys. 62 (1975) 4625.

[53] Y. TANAKA. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) 39 (1942) 456.

[54] K.P. HUBER. Helv. Phys. Acta 34 (1961) 929.

[55] J.J. HOPFIELD. Phys. Rev. 35 (1930) 1133.

[56] B. NARAYANA and W.C. PRICE. J. Phys. B 5 (1972) 1784.

[57] P.M. DEHMER and W.A. CHUPKA. A.N.L. Report 77-65 (1977).

[58] a) Etats X et A : E.W. PLUMMER, T. GUSTAFSSON, W. GUDAT and D.E. EASTMAN. Phys. Rev. A 15 (1977) 2339.

b) Ainsi que état A : A. TABCHE-FOUHAILE, K. ITO, I. NENNER, H. FRÖHLICH and P.M. GUYON. J. Chem. Phys. 77 (1982) 182.

[59] A.C. PARR, D.L. EDERER, B.E. COLE, J.B. WEST, R. STOCKBAUER, K. CODLING and J.L. DEHMER. Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 22.

Egalement des sections vibroniques en quelques points de $N_2^+ A^2\Pi_u$ et $X^2\Sigma_g^+$ mais se prêtant difficilement à l'étude des profils d'autoionisation par P.R. WOODRUFF et al. (réf. [27]).

[60] K. CODLING, A.C. PARR, D.L. EDERER, R. STOCKBAUER, J.B. WEST, B.E. COLE and J.L. DEHMER. J. Phys. B 14 (1981) 657.

[61] P.H. METZGER, G.R. COOLE and M. OGAWA. Lan. J. Phys. 45 (1967) 203.

[62] W.S. WATSON, J. LONG and D.J. STEWART. Phys. Lett. 44 A (1973) 293.

[63] A. TABCHE-FOUHAILE. Thèse d'Etat (Orsay), (1981) 30.

[64] J. DURUP, M. LAVOLLEE. Communication au 9e Colloque sur la physique des collisions atomiques et électroniques. Nice (1982).

[65] H. LEFEBVRE-BRION. Communication privée.

66 M. SASANUMA, Y. MORIOKA, E. ISHIGURO and M. NAKAMURA. J. Chem. Phys. 60 (1974) 327.

67 O. EDQVIST, L. ÅSBRINK and E. LINDHOLM. Z. Naturforsch. Teil A 26 (1971) 1407.

68 H. LEFEBVRE-BRION. Chem. Phys. Lett. 9 (1971) 463.

69 J.A.R. SAMSON, G.N. HADDAD and J.L. GARDNER. J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 10 (1977) 1749.

70 M. OGAWA and Y. TANAKA. Can. J. Phys. 40 (1962) 1593.

71 J.L. DEHMER, W.A. CHUPKA, J. BERKOWITZ and W.T. JIVERY. Phys. Rev. A 12 (1975) 1966.

72 K. CODLING, J.B. WEST, A.C. PARR, J.L. DEHMER and R.L. STOCKBAUER. J. Phys. B 13 (1980) L 693.

73 N.M. KABACHNIK and I.P. SAZHINA. J. Phys. B 9 (1976) 1681.

74 W. THIEL. Chem. Phys. Lett. 87 (1982) 249.

Manuscrit reçu le 1 décembre 1983

* *
*

Vu et approuvé

ORSAY, le 17 novembre 1983

Les Membres du Jury

Université de Paris Sud
Centre Scientifique
d'Orsay

MORIN Paul

Sujet: ETUDE PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE DE L'IONISATION DE QUELQUES MOLECULES SIMPLES .

RESUME

Nous avons étudié dans ce travail l'ionisation par impact photonique de quelques molécules simples. Pour ce faire nous avons réalisé un montage expérimental permettant la mesure "en continu" des sections efficaces différentielles de photoionisation (technique de spectroscopie photoélectronique), dans un large domaine d'énergie d'excitation (15-100 eV) à l'aide du rayonnement synchrotron associé à un monochromateur à incidence rasante.

L'observation des sections efficaces vibroniques dans O_2 et dans NO nous a permis de localiser la résonance de forme $\varepsilon\sigma_u(\sigma^*)$ associée à l'éjection d'un électron $3\sigma_g$ (5σ) et de montrer le rôle de la vibration dans ce cas précis . Ces deux molécules à couche ouverte nous ont aussi aidé à dégager l'influence de la multiplicité dans l'état final de l'ion sur les termes d'échange . La résonance de forme influe également sur l'autoionisation des états de Rydberg convergeant vers $3\sigma_g^{-1}$ ($5\sigma^{-1}$) comme le montre nos résultats .

Nous avons étudié d'autre part, l'autoionisation des états $(\sigma^*2s)^{-1}, n\sigma$ dans O_2 ,NO ,et N_2 ,analysée en termes des théories MQDT ou bien Interaction de Configuration . L'obtention des distributions angulaires des photoélectrons éjectés (cas de O_2) donne des indications qualitatives sur les ondes partielles composant le continuum électronique .

Enfin une étude succinte à haute énergie excitatrice de He et N_2 nous a permis d'obtenir quelques résultats dans un domaine où l'ionisation est accompagnée d'excitation .

MOTS CLES :

MOLECULES DIATOMIQUES,SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE DIFFERENTIELLE,RAYONNEMENT SYNCHROTRON,IONISATION RESONNANTE,VIBRATION.